

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Colette CHRISTOL

Licenciée ès-Sciences Physiques, Ingénieur I.C.M.

Attachée de Recherches au C.N.R.S.

PREMIÈRE THÈSE

Etude spectrographique Raman et infrarouge
de l'ozonation quantitative d'oléfines

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues, le 29 février 1964 devant la Commission d'examen

M. M. MOUSSERON,	Professeur	Président
------------------	------------	-----------

Mlle C. CAUQUIL,	Professeur	} Examinateurs
M. R. LAFONT	Professeur	

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Colette CHRISTOL

Licenciée ès-Sciences Physiques, Ingénieur I.C.M.

Attachée de Recherches au C.N.R.S.

PREMIÈRE THÈSE

Etude spectrographique Raman et infrarouge
de l'ozonation quantitative d'oléfines

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues, le 29 février 1964 devant la Commission d'examen

M. M. MOUSSERON, Professeur Président

Mlle C. CAUQUIL,	Professeur	} Examineurs
M. R. LAFONT	Professeur	

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

Doyen

B. CHARLES

Assesseurs

R. JOUTY, I. ASSENMACHER

Doyen honoraire

P. MATHIAS

Professeurs honoraires

R. JACQUES, M. CASTERAS, E. CARRIERE, E. TURRIERE, J. SOULA, G. DENIZOT, J. GRANIER

Professeurs titulaires:

MM. M. MOUSSERON	Chimie	MM. E. KAHANE	Chimie Biologique
L. EMBERGER	Botanique	J. J. MOREAU	Mécanique rationnelle
Ch. BOUHET	Physique	B. CHARLES	Mathématiques pures
P. MATHIAS	Zoologie et Biologie générale	J. MOTTE	Botanique
J. P. ROIG	Physique	R. JOUTY	Physique
P. CHATELAIN	Minéralogie et cristallographie	C. CHALIN	Physique
Mlle O. TUZET	Zoologie et Biologie générale	I. ASSENMACHER	Physiologie animale
Mlle G. CAUQUIL	Chimie	B. PISTOULET	Physique
J. SALVINIEN	Chimie-Physique	Ch. ROUMIEU	Mathématiques
G. COUCHET	Mécanique supérieure	A. POTIER	Chimie Minérale
Mlle A. M. VERGNOUX	Physique	R. JACQUIER	Chimie
J. AVIAS	Géologie	R. LAFONT	Physique
P. VIELES	Chimie	J. FALGUEIRETTES	Minéralogie
J. RABINOVITCH	Physique	Mme J. CHARLES	Mathématiques

Professeur titulaire en surnombre

M. BOUIX Mathématiques

Professeurs sans chaire

Mme M. de POUQUES	Botanique	Mme G. VERNET-CORNUBERT	Biologie animale
P. MURAOUR	Géophysique appliquée	H. ANDRILLAT	Astronomie
Mme M. LAFON	Mathématiques	P. DEMANGEON	Géologie
M. MATTAUER	Géologie	Ch. SAUVAGE	Botanique
P. CAILLON	Physique	A. BONNET	Botanique
G. TOURNE	Chimie	J. ROUZAUD	Chimie
L. EUZET	Zoologie	M. SAVELLI	Physique
J. REMY	Géologie		

Maitres de Conférences

MM. H. CHRISTOL	Chimie	MM. F. PROUST	Géologie
E. GROUBERT	Physique	A. BASSOMPIERRE	Physique
Mme H. COLSON-GUASTALLA	Biologie physico-chimique	A. MARTINEAU	Mathématiques
J. P. LAFON	Mathématiques	J. PARIS (C. S. U.)	Zoologie
A. STEINER	Psychophysiologie	Mme DUBOUL-RAZAVET (C. S. U.)	Géologie
G. LAMATY	Chimie	R. MARTY	Physiologie Animale
C. DELOUPY	Physique	BOURDU	Botanique
L. GRAMBAST	Botanique	M. MAURIN	Chimie
R. GAUFRES	Chimie	J. SOULIER (C. S. U.)	Chimie

Chargés d'enseignement

MM. M. LEFRANC	Mathématiques	Mlle A. BAILLETTE	Mathématiques
A. STURER	Mathématiques	P. MOLINO (C. S. U.)	Mathématiques

Secrétaire Principal

M. E. SIAU

A tous les miens,
en témoignage d'affection.



A Monsieur le Professeur MOUSSERON

Professeur à la Faculté des Sciences

Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier

Membre correspondant de l'Académie des Sciences

A Mademoiselle le Professeur CAUQUIL

Professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier

A Monsieur le Professeur LAFONT

Professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A mes Directeurs de thèse :

Monsieur le Professeur BRINER
Professeur honoraire de l'Université de Genève
Membre correspondant de l'Académie des Sciences

Monsieur le Professeur CHRISTOL
Maître de conférences à la Faculté des Sciences de Montpellier.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur MOUSSERON tant pour son enseignement que pour m'avoir permis de réaliser ce travail dans ses laboratoires. L'intérêt qu'il a montré pour mes recherches m'a été un encouragement précieux dont je lui suis très reconnaissante ainsi que de l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

J'adresse mes vifs remerciements à Mademoiselle le Professeur CAUQUIL pour la sympathie qu'elle m'a toujours témoignée et pour avoir bien voulu juger ce travail.

Je remercie de même Monsieur le Professeur LAFONT qui m'a aimablement aidée durant mes recherches et dont les conseils m'ont été très profitables.

Monsieur le Professeur BRINER a été à l'origine de ce travail en m'intéressant à l'étude de l'ozonation. Je suis très heureuse de lui exprimer ma vive gratitude pour m'avoir offert de collaborer à ses recherches. Sa probité scientifique, son goût profond de la recherche et sa grande courtoisie m'ont profondément touchée. Je lui suis très reconnaissante de l'aide et des conseils qu'il m'a prodigués tant par correspondance qu'au cours de nos séances de travail à Genève.

Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur le Professeur CHRISTOL qui a dirigé ce travail. Après m'avoir initiée à la spectrographie, il a suivi pas à pas l'élaboration de cette thèse. J'ai particulièrement mis à contribution ses grandes connaissances et sa logique rigoureuse pour interpréter les résultats complexes des réactions d'ozonation.

Je voudrais dire aussi à mes amis genevois, Messieurs FLISZAR et ROSSETTI, à mes camarades de laboratoire, au personnel technique combien je leur sais gré de leur aide amicale.

J'exprime enfin ma reconnaissance au Centre National de la Recherche Scientifique pour m'avoir acceptée comme stagiaire puis attachée de Recherches.

C. C.

INTRODUCTION

La réaction de l'ozone sur les composés organiques insaturés a été très souvent utilisée tant en synthèse que pour les études de structure. Elle fait partie de l'arsenal classique mis à la disposition du chimiste organicien pour dégrader les molécules complexes contenant des groupes éthyléniques (ou aromatiques). Elle permet de situer ces groupements dans la molécule étudiée et de connaître le nombre de substituants portés par les carbones doublement liés.

Malgré ses nombreuses applications, cette réaction reste encore fort mal connue du point de vue fondamental car son mécanisme est très complexe et son étude fort délicate même du point de vue expérimental. Un rapide historique de la chimie de l'ozonation est très significatif car il montre que les étapes ont été nombreuses et espacées dans le temps.

La découverte de l'ozone (SCHONBEIN, 1840) et de sa formule (Louis SORET, 1865-1870) remontent à une centaine d'années, mais il a fallu attendre les études de HARRIES (1), à partir de 1903, pour que l'ozone soit utilisé comme réactif sur les carbures insaturés et que les ozonides naissent à la chimie organique. C'est ensuite STAUDINGER (1925)(2) qui propose pour l'ozonide la formule d'un trioxolanne, formule démontrée plus tard par BRINER (1929)(3) et par RIECHE (1932)(4). Mais ce n'est que depuis 1948 qu'une théorie cohérente, et rendant compte de nombreux résultats expérimentaux, a pu être établie par CRIGEE (5).

Depuis cette date, par contre, beaucoup de chercheurs ont abordé l'étude de l'ozonation accumulant les résultats expérimentaux dont certains sont difficilement explicables.

Nous avons été amenés à apporter notre contribution à ces recherches sur les recommandations du Professeur BRINER qui a attiré notre attention sur l'intérêt d'utiliser la spectrographie Raman conjointement à la spectrographie d'absorption infrarouge pour l'étude de l'ozonation d'oléfines.

Nous devons tout d'abord, dans un premier chapitre faire le point des connaissances acquises pour situer notre travail et montrer comment il s'insère dans l'étude générale de la réaction d'ozonation. Après la partie expérimentale précisant nos méthodes de travail, nous exposerons, dans les chapitres suivants, nos résultats en les discutant, et dans le chapitre VI nous confronterons ces résultats avec la théorie admise pour le mécanisme d'ozonolyse et nous verrons en quoi ils l'appuient ou l'infirmement. Enfin le dernier chapitre sera consacré à l'étude de l'ozonation de quelques oléfines cycliques.

CHAPITRE I

MÉTHODES D'ÉTUDE DE L'OZONATION RÉSULTATS ANTÉRIEURS

Nous devons faire un rapide exposé des connaissances acquises sur la réaction entre l'ozone et les composés organiques insaturés pour montrer sur quels points précis nous avons orienté nos recherches et quelles sont les questions auxquelles nous avons essayé d'apporter une réponse.

Nous nous dispenserons toutefois de donner une bibliographie même succincte de l'ozonation et de l'ozonolyse (*), ce sujet ayant fait l'objet à maintes reprises d'excellentes mises au point ; nous renvoyons pour cela aux articles publiés par LONG (6) en 1940 et surtout BAILEY (7) en 1958.

Les deux méthodes classiques : chimique et physicochimique ont été employées pour étudier la réaction d'ozonation. Toutes deux, pratiquées selon des modalités différentes, ont largement contribué à faire progresser nos connaissances. CRIEGEE (8) et ses collaborateurs utilisant les méthodes purement chimiques ont pu édifier une théorie du mécanisme de l'ozonolyse appuyée sur des preuves solides et permettant d'interpréter de nombreux résultats. L'utilisation de méthodes physicochimiques, en particulier la spectrographie d'absorption infrarouge, a permis à BRINER (9, 10) et à ses collaborateurs de contrôler au fur et à mesure de son déroulement l'action de l'ozone sur les oléfines et de mettre en évidence les produits qui se forment dans cette réaction. Ce sont ces deux aspects que nous allons développer en les résumant.

A - ÉTUDE CHIMIQUE DE L'OZONATION. MECANISME D'OZONOLYSE (8).

L'attaque initiale de l'ozone sur la double liaison de l'oléfine (I) (que nous avons choisie symétrique pour simplifier) conduit à un premier composé dénommé ozonide primaire (II). Celui-ci, très instable, se scinde en un "zwitterion" (**) (III) et un composé carbonylé (IV). La suite des réactions du zwitterion (III) dépend du milieu réactionnel et de sa structure.

(*) Par ozonation ou ozonisation, nous entendons avec BAILEY (7) l'action de l'ozone sur une substance ; par ozonolyse, la scission par l'ozone de molécules sur les liaisons non saturées ; par composé à oxygène actif, un composé à groupe fonctionnel peroxydique qui oxyde l'ion iodure en iode.

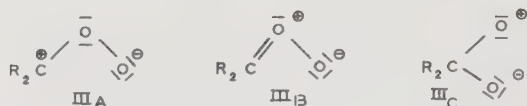
(**) Nous préférons le terme allemand zwitterion au terme "ion hermaphrodite".



Pour discuter le mécanisme de ces différentes étapes il paraîtrait logique de les envisager selon leur déroulement, mais il est préférable de les exposer selon la manière dont elles ont été étudiées par CRIEGEE, qui a d'abord fait porter ses recherches sur les réactions du zwitterion, puis sur la formation du zwitterion et l'attaque primaire de l'ozone sur l'oléfine.

I - REACTIONS DU ZWITTERION

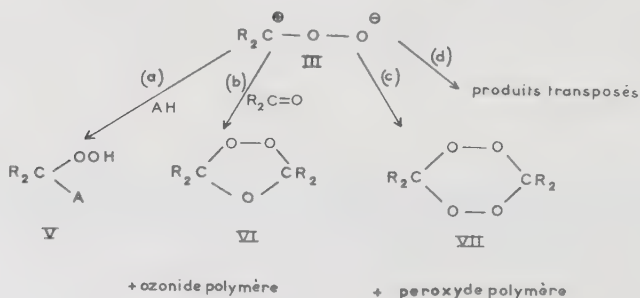
C'est la partie du mécanisme qui a été la plus étayée par les faits expérimentaux. Il apparaît tout d'abord que l'ozonation est une réaction du type ionique et ne produit pas de radicaux libres. En effet dans l'ozonation du styrène il ne se forme pas de polystyrène ce qui serait le cas si des radicaux libres se trouvaient présents dans le milieu en concentration décelable. CRIEGEE voit dans le zwitterion (III) un intermédiaire réel possédant une certaine durée de vie et capable de réagir avec de nombreux composés possédant des structures différentes. Cette stabilité du zwitterion est liée au phénomène de résonance entre les formes (III A, B et C), dont la première est la plus importante.



La formation de la plupart des produits obtenus dans les réactions d'ozonation peut s'expliquer à partir du zwitterion qui, en effet, dispose d'au moins quatre possibilités pour se stabiliser :

- a) réaction avec un solvant du type AH (A = HO, RO, RCOO) conduisant à un hydroperoxyde (V) ;
- b) réaction avec un composé carbonylé $\text{R}_2\text{C}=\text{O}$ donnant l'ozonide monomère (VI) accompagné éventuellement de formes polymères ;
- c) polymérisation en peroxydes dimère (VII) ou polymère ;
- d) transposition.

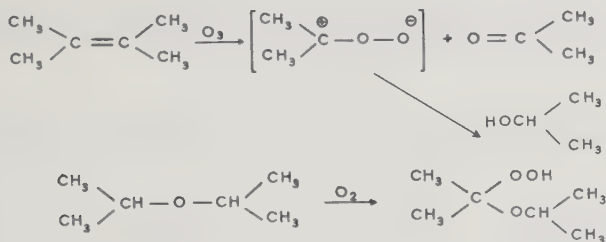
Ces quatre réactions du zwitterion sont évidemment compétitives.



a) Réaction avec le solvant.

Lorsqu'on réalise l'ozonation dans un solvant hydroxylé (eau, alcools, acides carboxyliques) le zwitterion additionne une molécule de solvant.

Par exemple, dans l'ozonation du tétraméthyléthylène dans l'alcool isopropylique il se forme de l'acétone et un hydroperoxyde identique au produit d'autoxydation de l'éther di-isopropylique (8).



Le zwitterion s'additionne de préférence au solvant car celui-ci se trouve à beaucoup plus forte concentration dans le milieu que les autres espèces susceptibles de réagir. Par contre on évitera cette réaction du zwitterion en utilisant des solvants inertes : alcanes ou CCl_4 .

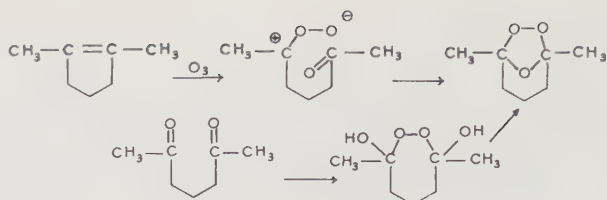
b) Réaction avec les composés carbonylés.

En même temps que se forme le zwitterion, prend naissance un composé carbonylé : aldéhyde ou cétone (IV). Normalement lorsqu'on opère dans un solvant inerte les deux composés vont réagir pour conduire à l'ozonide monomère (VI). Cependant la structure du composé carbonylé et celle du zwitterion vont déterminer le cours de la réaction.

Les aldéhydes donnant des réactions d'addition plus aisément que les cétones, l'ozonide se formera préférentiellement si le composé carbonylé (IV) est un aldéhyde et ne sera pas engendré normalement si (IV) est une cétone. Toutefois avec un aldéhyde stériquement encombré, l'ozonide pourra ne pas se former.

Par contre il y a au moins deux cas où une cétone peut donner la réaction :

1/ Les réactions intramoléculaires se faisant beaucoup plus facilement que les réactions intermoléculaires, un groupe cétonique interne du zwitterion peut former un ozonide. Pour cela il faut que le système, outre le cycle trioxolanne à 5 chaînons, ne contienne que des cycles à 6 et 7 éléments. C'est le cas pour les carbures cyclopenténiques, indéniques etc... C'est ainsi que l'ozonation du diméthyl-1,2 cyclopentène donne un ozonide (11) dont la structure est prouvée par sa synthèse à partir de l'heptanedione-2,6.



Par contre les autres oléfines cycliques (en C_6 , C_7 etc.) donnent très peu d'ozonide et surtout des matériaux polymères et cela pour des raisons stériques (8).

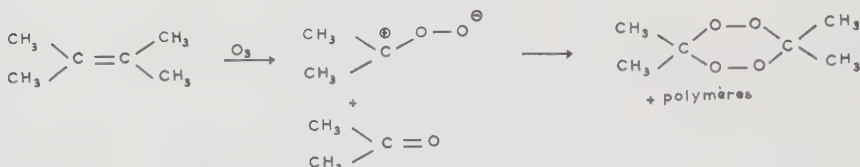
2/ Une cétone donnera un ozonide si le groupement cétonique est activé par une fonction. C'est le cas du triméthylacrylate de méthyle (8).



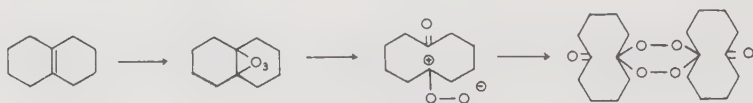
c) Polymérisation.

On l'observe surtout lorsque la moitié carbonylée formée est une cétone peu réactive : ce qui se produit dans l'ozonation d'oléfines tétrasubstituées aliphatiques ou alicycliques dans les solvants non polaires.

Par exemple, le tétraméthyléthylène donne l'acétone et les acétones peroxydiques di, tri et polymères (12).

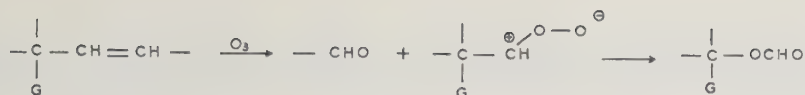


La Δ_{9-10} octaline ozonée dans l'éther de pétrole donne surtout le peroxyde dimère (13).



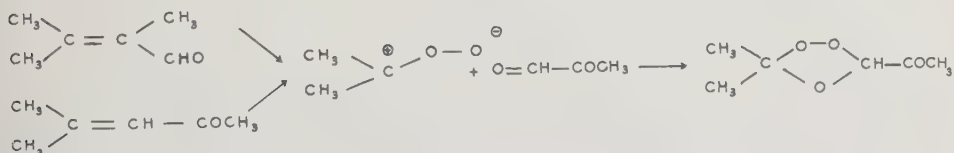
d) Transposition.

La transposition du zwitterion peut intervenir parfois et cela explique souvent les "ozonations" soi-disant anormales dans lesquelles il y a rupture non seulement de la double liaison de l'oléfine mais même de la simple liaison adjacente. Cette transposition s'observe spécialement lorsque l'un des atomes de carbone en α de la double liaison porte un groupement fonctionnel G (14).



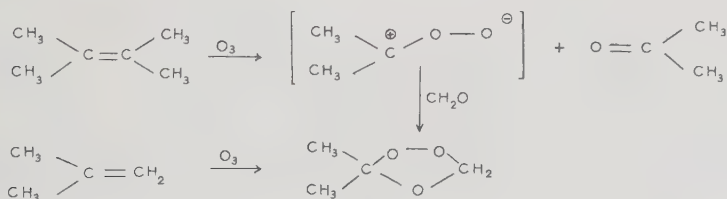
Ce mécanisme, impliquant l'existence transitoire du zwitterion a pu être démontré. Nous donnerons les trois preuves fondamentales :

- 1^{ère} preuve. (8). Le passage par un zwitterion explique que la triméthylacroléine et l'oxyde de mésityle donnent le même ozonide car les deux oléfines conduisent aux mêmes fragments : même zwitterion, même composé carbonylé.

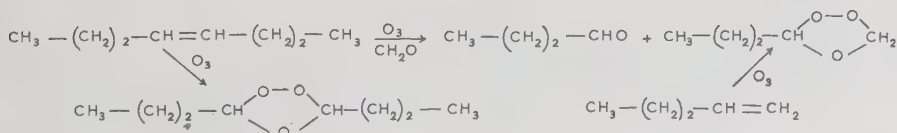


- 2^{ème} preuve. Normalement le composé carbonylé qui s'additionne au zwitterion est celui qui provient du clivage de l'oléfine initiale. Mais on peut introduire un aldéhyde étranger et changer le cours de la réaction.

Le tétraméthyléthylène, nous l'avons vu, ne donne pas d'ozonide mais des peroxydes car l'acétone, composé carbonylé formé, est trop peu réactive. Mais si l'on réalise l'ozonation de ce carbure, dans un solvant inerte, en présence de formaldéhyde, on obtient alors l'ozonide de l'isobutylène (15).

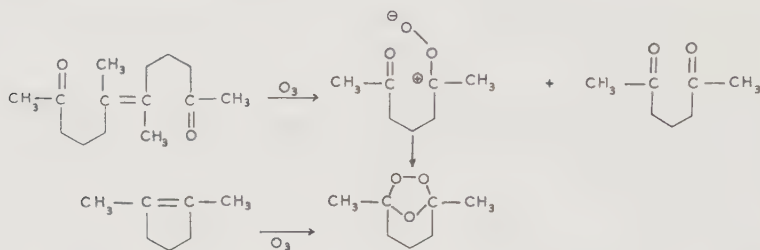


De même au cours de l'ozonation de l'octène-4 en présence de formaldéhyde on crée une compétition entre ce dernier et le butyraldéhyde qui est engendré par ozonolyse. C'est le formaldéhyde qui s'additionne préférentiellement car sa réactivité est plus grande. Le seul ozonide trouvé est celui du pentène-1 (15).



Mentionnons que l'ozonide de l'octène-4 ne réagit pas avec le formol dans les conditions de cette réaction, ce qui montre que l'espèce réagissante n'est pas l'ozonide mais son précurseur, le dérivé formé avant l'ozonide, le zwitterion.

-3ème preuve . L'ozonolyse de la diméthyl-6,7 dodécène-6 dione-2,11 dans un solvant inerte donne de l'heptanedione-2,6 et l'ozonide du diméthyl-1,2 cyclopentène (16). Ce résultat n'est explicable que si le zwitterion formé dans l'ozonolyse de cette dione est celui qui prend naissance à partir du diméthyl-1,2 cyclopentène.



Il est important enfin de signaler que d'après le mécanisme de CRIEGEE les oléfines isomères cis et trans doivent donner le même ozonide. C'est effectivement ce que l'on observe dans le cas des esters maléique et fumarique (17)(18), des stilbènes cis et trans (19), qui ne donnent qu'un seul ozonide (le plus stable thermodynamiquement). On comprend très bien en effet que le zwitterion étant le même pour les deux isomères, sa réaction sur le composé carbonylé doit conduire dans chaque cas au même ozonide. Toutefois, et cela ne porte aucune atteinte à la théorie de CRIEGEE, il existe une différence de comportement entre les deux oléfines isomères, le composé trans réagissant plus vite que le cis (6)(20). De plus les calculs thermodynamiques montrent que la chaleur de formation de l'ozonide est plus grande à partir du cis qu'à partir du trans (21).

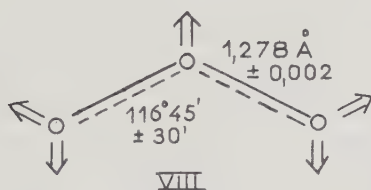
Par contre, tout récemment SCHRODER, reprenant l'étude des di-t. butyléthylènes cis et trans ozonés à -75° dans le pentane, a montré que l'oléfine cis donne un mélange contenant 30 % d'ozonide trans et 70 % d'ozonide cis, tandis que l'isomère trans ne donne que l'ozonide trans (les deux ozonides présentant des différences notamment dans leur spectre infrarouge) (22).

Il n'est donc pas exclu que la formation des ozonides et des autres produits d'ozonolyse est plus complexe encore que ne le prévoit le mécanisme de CRIEGEE.

II - ATTAQUE INITIALE PAR L'OZONE ; FORMATION ET DECOMPOSITION DE L'OZONIDE PRIMAIRE

Après avoir étudié les réactions du zwitterion (III), CRIEGEE a abordé les premières étapes de la réaction plus difficiles à saisir et qui ont, de ce fait, moins d'appuis expérimentaux.

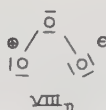
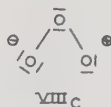
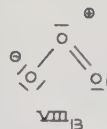
La structure de la molécule d'ozone (voir (7) pour la bibliographie) déterminée par des mesures physiques, spécialement par spectrographie de microondes, conduit au schéma suivant où les 3 atomes d'oxygène sont à l'état d'hybridation sp^2 .



Le moment dipolaire de la molécule O_3 est faible : $0,56 \pm 0,05$ Debye, ce qui peut s'expliquer par le fait que l'orbitale sp^2 non liée de l'atome d'oxygène central constitue un dipole qui s'oppose au moment primaire des formes canoniques (VIII A) et (VIII B).

A l'état fondamental, les structures de l'ozone (VIII A) et (VIII B) sont les plus importantes mais, au cours des réactions, il importe de tenir compte des deux autres : (VIII C) et (VIII D).

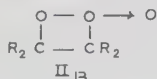
WIBAUT (23) a, le premier, postulé que l'ozone est un réactif électrophile car il réagit sur les carbures aromatiques de la même manière que



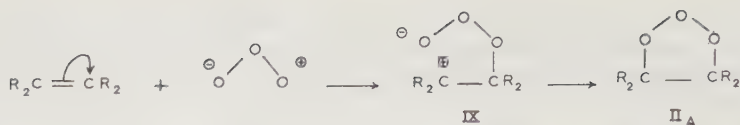
les substances avides d'électrons. Les catalyseurs de réactions électrophiles (BF_3 , Cl_3Al , Cl_3Fe par ex.) augmentent la vitesse d'ozonolyse du benzène et de ses dérivés, de même que l'augmente la polarité du solvant. Toutefois, WIBAUT fait agir l'ozone par son oxygène central alors que MEINWALD (24) a remarqué que seul un des atomes terminaux, dans les formes (VIII C) et (VIII D), est électroniquement déficient donc possède des propriétés électrophiles marquées.

On peut donc considérer que l'attaque initiale de l'ozone sur une double liaison (polarisée) se fait en deux étapes et conduit normalement à l'ozonide primaire (II A) (*) par l'intermédiaire (IX), plutôt que par une attaque directe à 4 centres. Mais la structure de cet ozonide primaire (II A ou II B)

(*) L'ozonide primaire peut avoir la structure (II A) ou (II B) :



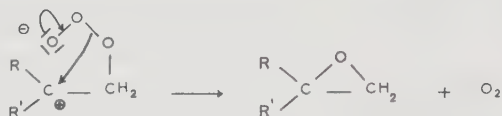
(provenant de l'attaque de l'oléfine par l'oxygène central de l'ozone) sans que cela modifie la suite du mécanisme (cf. 7).



ne pourra être élucidée que lorsqu'on pourra obtenir un tel composé. Il est à peu près certain que CRIEGEE et SCHRODER (25) ont préparé l'ozonide primaire correspondant au di-t. butyléthylène trans, par ozonation à -75° dans le pentane. Mais ce composé est si labile (il se décompose dès -60°) qu'une étude de structure a été impossible. Remarquons toutefois que l'attaque de l'ozone sur les oléfines ne donne pas toujours naissance à l'ozonide primaire. Dans certains cas, on obtient des produits d'oxydation à même nombre d'atomes de carbone que l'oléfine initiale : acides, époxydes, énols etc... C'est ainsi que certaines oléfines terminales du type : $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$ conduisent à l'acide carboxylique $\text{R}_2\text{CH}-\text{COOH}$ (26), que des oléfines aliphatiques encombrées donnent l'époxyde $\text{R}_2\text{C}-\text{CH}_2$ (27), que le phénylmésityléthylène dissymétrique donne un énol (28). Dans ce dernier exemple, l'énol provient de l'époxyde initialement formé qui s'est transposé sous l'influence de traces d'acide.

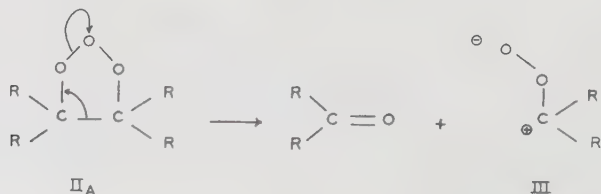


La formation d'époxyde, et à partir de lui, d'énol, aldéhyde et acide à même nombre d'atomes de carbone que l'oléfine initiale, peut s'expliquer à partir de l'intermédiaire (IX) qui perdrait une molécule d'oxygène. Il sem-



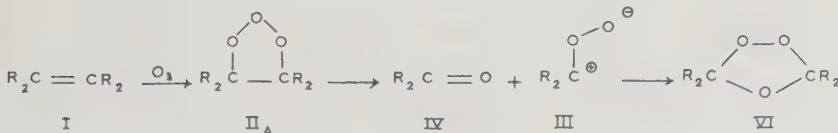
ble que cette scission intervienne lorsque la formation d'un ozonide initial est rendue impossible ou très difficile par empêchement stérique.

Il n'en reste pas moins que dans les cas normaux (les plus fréquents) c'est l'ozonide primaire (II A) qui se forme ; mais, très instable, il se décompose selon un mécanisme concerté engendrant un zwitterion peroxydique (III) et un composé carbonylé.



Cette scission spontanée est provoquée par l'instabilité des liaisons entre les trois atomes d'oxygène de l'ozonide primaire. Dans leur étude sur l'ozonation du di-t. butyléthylène, CRIEGEE et SCHRODER (25) ont prouvé que le zwitterion ne se forme pas par attaque directe de l'ozone et qu'il provient de la scission de l'ozonide primaire.

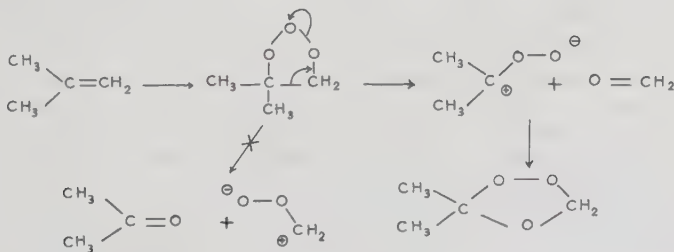
Si bien que l'on a, dans le temps, l'enchaînement suivant : par attaque de l'ozone, l'oléfine (I) conduit d'abord à l'ozonide primaire instable (II A) donnant par scission le zwitterion (III) et le composé carbonylé (IV). En solvant non polaire et si le composé carbonylé (IV) est assez réactif les deux fragments s'additionnent pour conduire à l'ozonide (VI).



Un dernier point important mérite encore de retenir notre attention. Dans quel sens se fait la rupture de l'ozonide primaire lorsque l'on réalise l'ozonation d'une oléfine dissymétrique ? Y aura-t-il préférentiellement formation du zwitterion à partir d'un fragment de l'oléfine initiale, l'autre donnant naissance au composé carbonylé ? Dans certains cas, on peut obtenir la réponse à ces questions.

1/ Il est possible de déterminer le sens de rupture dans le cas où l'on obtient l'ozonide alors que l'un des sens de rupture ne pourrait y conduire.

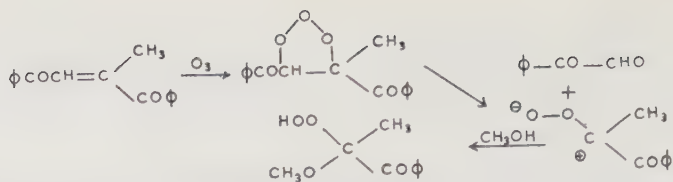
Par exemple, (cf. 15) l'isobutylène conduit à un ozonide ; il ne peut y parvenir que si la rupture de l'ozonide primaire engendre du formaldéhyde comme composé carbonylé.



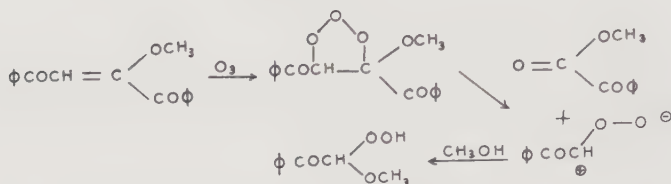
Un sens de rupture donnant l'acétone ne conduirait pas à l'ozonide, l'acétone étant trop peu réactive.

2/ On peut encore capter le zwitterion au moment de sa formation en le faisant réagir avec un solvant : le méthanol par exemple. On isole alors le zwitterion sous la forme de son hydroperoxyde méthoxylé et la partie carbonylée.

Ainsi, l'ozonation du dibenzoyl-1,2 propène trans dans le méthanol (29), donne 61 % de phénylglyoxal et 74 % d'hydroperoxyde méthoxylé.



Par contre à partir du dibenzoyl-1,2 méthoxy-1 éthylène on isole 75 % de phénylglyoxalate de méthyle et 85 % d'hydroperoxyde (30).



Ainsi les résultats obtenus montrent qu'il y a un sens préférentiel de rupture sans que l'on soit en mesure actuellement de le prévoir. Nous reviendrons plus longuement dans le chapitre VI sur la discussion de ce problème important.

Avant d'en terminer avec l'étude chimique de l'ozonation, il est bon de signaler quelles sont les conditions que les différents auteurs ont généralement utilisées pour réaliser les réactions.

On opère à basse température (entre -80° et la température ambiante) en faisant passer dans la solution d'oléfine un courant d'oxygène contenant 2 à 10 % d'ozone jusqu'à ce que l'oléfine soit entièrement transformée. On isole ensuite par les moyens chimiques classiques : distillation, cristallisation etc., les produits formés. De telles conditions sont avantageuses lorsqu'on désire isoler l'un (ou plusieurs) des produits de la réaction mais ne sont pas idéales pour étudier la réaction en elle-même car :

1/ Généralement on utilise un gros excès d'ozone employé d'ailleurs sous une concentration relativement trop forte. Il est certain, comme nous le verrons par la suite, que, dans ces conditions, l'ozone peut agir sur certaines substances produites en donnant des réactions secondaires.

2/ Les purifications par les moyens chimiques ne visent qu'à l'obtention de certains produits, l'ozonide par exemple, au détriment des autres. En particulier, dans l'étude qui nous intéresse, des composés peuvent être détruits ou transformés par les traitements chimiques. Il est par là-même impossible d'établir un bilan complet et de connaître la nature et le pourcentage de tous les produits formés. Il importe donc de contrôler les résultats que nous venons d'exposer en réalisant les ozonations dans des conditions plus appropriées.

Une autre méthode d'étude d'une réaction consiste à suivre son évolution en effectuant des mesures physiques qui n'interviennent pas dans le déroulement du processus réactionnel. C'est cette méthode que BRINER et collaborateurs ont adoptée dès 1931 (31) pour étudier l'ozonation des oléfines et les transformations des produits d'ozonation.

Alors que CRIEGEE ne s'intéresse qu'au sort des produits organiques : oléfine de départ et produits d'ozonolyse, BRINER considère aussi le sort du réactif l'ozone. Il s'est attaché à réaliser des "ozonations quantitatives" en opérant avec une quantité contrôlée d'ozone consommé, par rapport à l'oléfine mise en œuvre, et en recherchant ensuite, dans les produits d'ozonation, la manière dont cet ozone a été consommé. Cette technique s'est montrée fructueuse pour la mise en évidence de nombreux phénomènes en particulier de l'action mobilisatrice exercée par l'ozone sur l'oxygène (31).

Contrairement aux méthodes chimiques, les méthodes physicochimiques visent à contrôler la formation de tous les produits d'une réaction et permettent en outre de déterminer les pourcentages de chacun d'eux. On peut ainsi établir un bilan complet de la réaction.

Les travaux de BRINER, complémentaires de ceux de CRIEGEE, ont attiré l'attention sur certains aspects de l'ozonation qui auraient échappé à l'examen critique. Comme nous aurons à revenir dans les chapitres suivants sur les résultats obtenus par BRINER et ses collaborateurs, nous nous contenterons de dégager les lignes essentielles de leurs recherches.

I - ETUDE DE L'OZONATION DES OLEFINES

1/ En étudiant la technique d'ozonation quantitative et en suivant par la spectrographie d'absorption infrarouge la marche progressive de l'ozonation de divers composés organiques non saturés, on observe que, lors de l'ozonation croissante, un certain nombre de bandes d'absorption apparaissent et se développent. Après avoir attribué toutes ces bandes à des ozonides (32, 33) car ils ne disposaient pas d'ozonide pur pour faire les attributions, BRINER et collaborateurs ont pu mettre en évidence qualitativement la présence de deux sortes de composés dans les produits d'ozonation (10, 34) : des composés carbonylés (aldéhydes ou cétones) et des ozonides, les premiers absorbant dans la région $1800-1600\text{ cm}^{-1}$, les seconds présentant une bande forte dans la région $1100-1000\text{ cm}^{-1}$. Ils ont pu alors vérifier que si certaines oléfines ne donnaient pratiquement que l'ozonide : c'est le cas des maléate, fumarate, cinnamate (35) et oléate d'éthyle (10, 36) d'autres ne donnaient pas d'ozonide : c'est le cas du tétraphényléthylène (37), d'autres enfin, particulièrement les oléfines-1,2 disubstituées, donnaient à la fois l'ozonide et des produits carbonylés.

2/ Les résultats obtenus par simple examen du spectre infrarouge ont été confirmés et précisés en utilisant la "méthode différentielle" (37, 38, 39, 40, 41, 42, 43). Dans cette méthode qui permet de suivre les progrès d'une réaction, la compensation, dans le spectrophotomètre à double faisceau, est effectuée non pas avec le dissolvant comme on le fait d'habitude mais avec la solution initiale. Dès lors, les bandes des corps produits par la réaction sont enregistrées descendantes par rapport à l'horizontale menée au point de départ du spectre et celles des corps consommés se présentent ascendantes. Les avantages de cette technique sont les suivants :

a) elle permet de distinguer les unes des autres les bandes correspondant respectivement aux corps formés (spectre inférieur, bandes descendantes) et aux corps consommés (spectre supérieur, bandes ascendantes). Par exemple, dans les cas de l'ozonation, on observe ascendantes les bandes de l'oléfine et descendantes celles des produits d'ozonation : composé carbonylé et ozonide.

b) si l'on dispose du spectre des produits carbonylés, on peut alors, dans le spectre inférieur, en déduire les bandes appartenant à l'ozonide, donc connaître le spectre de celui-ci sans avoir à l'isoler.

3/ La spectrographie infrarouge se prête aussi à des mesures quantitatives et permet de doser les produits formés si l'on dispose d'un échantillon pur de ces produits ou si l'on connaît le coefficient d'extinction ϵ d'une bande caractéristique. Ainsi les aldéhydes produits dans l'ozonation d'oléfines-1,2 disubstituées (stilbène par exemple) ont pu être dosés en considérant la densité optique de leur bande carbonyle (10, 44).

4/ L'étude spectrographique de l'ozonation a permis encore de déceler la présence de produits volatils. Ainsi dans l'ozonation d'oléfines du type $\text{ArCH}=\text{CH}_2$ et $\text{ArCH}=\text{CHCH}_3$, deux aldéhydes ont été mis en évidence : d'une part ArCHO , décelé aisément par sa bande carbonyle dans le spectre des produits d'ozonation, d'autre part le formol ou l'acétaldéhyde. Ces deux derniers, volatils, ne se retrouvent pratiquement plus dans le mélange d'ozonation, mais on a pu les caractériser et les doser dans le flacon laveur où barbotent les gaz à la sortie du flacon à réaction. Ainsi l'ozonation du styrène donne à la fois l'ozonide et les deux aldéhydes de scission ArCHO et HCHO que l'on a dosés spectrographiquement (44).

Ce résultat parmi beaucoup d'autres dont nous aurons à reparler repose le problème du mécanisme d'ozonolyse.

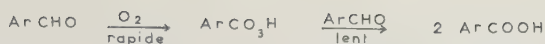
II - TRANSFORMATION DES PRODUITS D'OZONATION

Les mesures physicochimiques se sont en outre montrées très efficaces pour étudier la transformation des produits d'ozonation.

En considérant l'exemple de l'ozonation des oléfines du type $\text{ArCH}=\text{CHR}$ (qui conduisent aux aldéhydes ArCHO et RCHO et à l'ozonide), BRINER et ses collaborateurs ont suivi l'évolution de l'aldéhyde aromatique ArCHO et de l'ozonide au fur et à mesure de l'ozonation croissante. Le résultat le plus important est le suivant : tant que l'ozonation de l'oléfine n'est pas complète, les produits d'ozonation sont très stables. Ce fait est aisément contrôlé par spectrographie infrarouge. Les spectres de la solution ozonée pris à divers intervalles de temps restent exactement superposables. Il n'en est plus de même, par contre si l'on surozone l'oléfine.

1/ Evolution de l'aldéhyde aromatique ArCHO .

Dès que l'ozonation de l'oléfine est complète, et à plus forte raison si l'on surozone, on constate dans le spectre infrarouge du produit d'ozonation que la bande carbonyle vers 1705 cm^{-1} de l'aldéhyde aromatique formé se dédouble : 1730 et 1705 cm^{-1} puis, avec le temps, devient triple : 1730 - 1705 et 1695 cm^{-1} et enfin, mais plus lentement, ce triplet donne une large bande vers 1695 cm^{-1} . On assiste ainsi à l'autoxydation de l'aldéhyde aromatique conduisant d'abord au peracide, puis, par réaction du peracide sur l'aldéhyde encore présent, à l'acide.

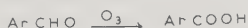


C'est notamment ce qui se produit dans la surozonation du stilbène par autoxydation du benzaldéhyde (10, 34).

Il en est de même pour les autres oléfines étudiées : anéthole (40), isoeugénol (41), O-méthylisoeugénol (41), isosafrole (38), etc.

On retrouve ainsi les résultats directement obtenus en ozonant une solution d'aldéhyde aromatique pur (45). La spectrographie infrarouge montre que l'évolution d'une solution d'aldéhyde : ArCHO, après traitement par l'ozone, passe par les mêmes étapes : aldéhyde, peracide, acide.

Il est d'ailleurs important de souligner que cette autoxydation n'est qu'indirectement produite par l'ozone. Elle est le fait de l'oxygène diluant l'ozone, celui-ci n'intervenant en quelque sorte que comme "catalyseur" (cf. 9 et références citées). En effet, l'autoxydation de grandes quantités d'aldéhyde se produit avec l'oxygène ne contenant que des quantités infimes d'ozone. Au contraire, en l'absence d'oxygène, l'ozone (dilué par exemple dans l'azote) ne provoque qu'une oxydation, c'est-à-dire, qu'agissant par son oxygène actif, il transforme directement l'aldéhyde en acide.



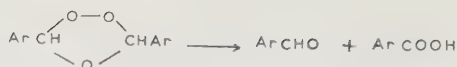
Il restait à savoir pourquoi dans l'ozonation d'une oléfine l'autoxydation de l'aldéhyde aromatique ne se produit que lorsque l'ozonation est complète. Alors que le benzaldéhyde pur en solution s'autoxyde dès qu'on commence à faire passer le courant d'ozone (45), on constate au contraire, que par ozonation d'une solution de benzaldéhyde et de stilbène un tel phénomène ne se produit pas puisque la bande carbonyle du benzaldéhyde, au lieu de se doubler, croît en intensité. Elle ne se double, et c'est alors que l'autoxydation commence, que lorsque tout le stilbène est ozoné. Il faut en déduire que le stilbène protège efficacement l'aldéhyde contre l'action du milieu oxydant $\text{O}_2 - \text{O}_3$ (10, 34). Cette protection est à attribuer à l'affinité de la double liaison oléfinique pour l'ozone, affinité qui doit être grande car les chaleurs d'ozonation sont particulièrement élevées : de l'ordre de 100 kcal/mole (9, 46, 47).

La conclusion importante à tirer des résultats précédents est qu'il convient de pratiquer des ozonations modérées si l'on veut obtenir les produits directement formés et pouvoir juger du mécanisme réel de l'ozonation. On comprend en outre que les réactions réalisées avec surozonation ne permettent pas de mettre en évidence la formation éventuelle d'aldéhydes autoxydables.

2/ Evolution de l'ozonide.

Tant qu'on s'en tient à des ozonations modérées, on constate, grâce à la spectrographie infrarouge, que l'ozonide formé n'évolue pas avec le temps. De même un ozonide solide reste très longtemps stable.

Toutefois, l'étude énergétique pourrait apporter une justification thermodynamique de la spontanéité de la réaction de scission en acide et aldéhyde.



Par exemple, dans le cas de l'ozonide du stilbène dont la chaleur de formation à partir de l'ozone et du stilbène est de 103 kcal., on calcule que la chaleur de scission en benzaldéhyde et acide benzoïque a pour valeur 84,5 kcal. (48, 49). Cette exothermicité élevée implique donc pour la réaction de scission une diminution très marquée de l'énergie libre, ce qui permettrait d'admettre qu'elle puisse s'accomplir sans intervention d'agents extérieurs : les réactifs d'hydrolyse par exemple. Or précisément cette scission a pu être mise en évidence pour l'ozonide du stilbène trans, tant par voie chimique (50) qu'en observant l'évolution avec le temps des bandes d'absorption infrarouge de solutions surozonées de stilbène trans ou de solution d'ozonide (34, 36). La bande ozonique à 1055 cm⁻¹ très forte, se retrouve après quatre jours avec une intensité diminuée, apparaît encore faiblement après seize jours pour disparaître ensuite au profit de la bande dédoublée de l'acide et de l'aldéhyde benzoïque.

Il ressort de ces résultats que l'ozonide formé à partir d'une oléfine est stable si l'ozonation a été modérée. S'il y a eu surozonation, la scission de l'ozonide se produit mais très lentement. De toutes façons, la stabilité de l'ozonide est telle que l'on ne conçoit pas qu'il soit à l'origine de la formation des aldéhydes produits avec lui dans l'ozonation. Sur ce point précis du mécanisme, cette observation est en accord avec la théorie de CRIEGEE.

En résumé pour rendre compte des phénomènes complexes qui se produisent au cours de l'ozonation nous nous trouvons en présence d'une théorie due à CRIEGEE, qui rend compte de nombreux faits expérimentaux sans toutefois expliquer que l'on puisse obtenir les deux aldéhydes de scission provenant de l'oléfine initiale, ce que BRINER a montré.

Pour contribuer à faire avancer l'étude de l'ozonation, nous nous sommes attachés à l'envisager sous l'angle de la spectrographie Raman et à apporter une réponse aux questions suivantes :

1/ La spectrographie Raman peut-elle permettre, comme la spectrographie d'absorption infrarouge, de suivre l'évolution de l'ozonation en mettant en évidence les produits formés ? On peut a priori attendre de l'effet Raman, complémentaire de l'absorption infrarouge, qu'il nous apporte soit une confirmation soit des renseignements nouveaux.

2/ Est-il possible, par spectrographie Raman de déceler et de caractériser les ozonides ? En particulier, la vibration qui, en infrarouge, donne une bande vers 1100-1000 cm⁻¹ attribuée aux ozonides est-elle ou non active en Raman ?

3/ Est-ce que le mécanisme proposé par CRIEGEE peut rendre compte des résultats fournis par les méthodes spectroscopiques ? Dans le cas d'une réponse négative à cette question, il serait normal de rechercher un mécanisme plus complet. Il est malheureusement évident, au vu des résultats antérieurs, que ce projet ambitieux dépasse les possibilités de l'étude que nous avons entreprise, la spectrographie seule ne pouvant prétendre aborder et résoudre tous les problèmes que présente l'ozonation.

Avant de présenter l'exposé de nos résultats et leur discussion, nous préciserons tout d'abord les méthodes expérimentales que nous avons utilisées.

CHAPITRE II

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

A - REALISATION DES OZONATIONS

I - CONDITIONS EXPERIMENTALES

Pour l'étude spectrographique infrarouge et Raman, l'ozonation des oléfines doit être réalisée selon des conditions qui sont impératives.

1/ Solvant :

Le solvant doit présenter certaines propriétés que l'on peut classer par ordre d'importance.

a) il ne doit pas être réactif vis-à-vis des produits intermédiaires de la réaction. Cette condition élimine l'eau, les alcools et les acides organiques qui réagissent avec le zwitterion intermédiaire. Il convient donc de choisir un solvant non polaire.

b) il ne doit pas présenter de bandes d'absorption ou de raies Raman dans les régions intéressantes du spectre, c'est-à-dire de 1 800 à 900 cm^{-1} .

c) il ne doit pas être sensible à l'action de l'ozone car d'une part il rendrait illusoire la détermination de l'ozone consommé par réaction avec l'oléfine et d'autre part il introduirait dans le milieu réactionnel des composés gênants pour l'étude spectrographique.

d) il ne doit pas favoriser la production de peroxydes par attaque de l'ozone sur l'oléfine.

Aucun solvant ne remplit à la fois ces quatre conditions. Parmi les solvants non polaires, les carbures saturés : pentane, hexane, cyclohexane sont d'après CRIEGEE, les meilleurs pour favoriser la production d'ozonide. Par contre leurs spectres infrarouges et Raman sont trop riches en bandes ou raies. De plus, l'hexane comme le pentane sont fortement attaqués par l'ozone, et si le cyclohexane est moins attaqué ses produits d'oxydation sont solides ce qui trouble la solution à étudier par spectrographie. Parmi les dérivés chlorés du méthane, le tétrachlorure de carbone remplit les deux premières conditions mais non la quatrième d'après CRIEGEE. Le CCl_4 commercial est attaqué par l'ozone et il se forme des quantités appréciables de HCl mais, après purification, il reste inaltéré par l'ozone aux concentrations où les ozonations sont réalisées.

Purification du CCl_4 . Dans le CCl_4 on fait passer un courant d'oxygène contenant 3 % d'ozone pendant plusieurs heures et en présence d'eau. On lave ensuite successivement par une solution de CO_3Na_2 et par de l'eau distillée. On sèche sur SO_4Na_2 et redistille deux fois. On le conserve sur CaCl_2 anhydre.

2/ Degré d'ozonation.

Les travaux de BRINER, cités au premier chapitre, ont montré que l'ozone ne réagit pas sur les produits formés dès le début de l'ozonation s'il reste encore dans la solution une certaine quantité de l'oléfine. Par conséquent, pour éviter les réactions secondaires, nous avons opéré toutes nos déterminations sur des solutions contenant une certaine proportion d'oléfine initiale, c'est-à-dire sur des solutions à un degré d'ozonation < 100 %.

Par degré d'ozonation nous entendons le nombre de m.moles d'ozone consommé par 100 m.moles de l'oléfine soumise à l'ozonation. Une telle évaluation n'est exacte que si l'ozone est consommé exclusivement par la formation de l'ozonide. Lorsque la réaction consommatrice d'ozone donne lieu simultanément à la production d'aldéhydes, ce que nous avons souvent constaté, le degré d'ozonation renseigne seulement d'une façon relative sur l'avancement de l'ozonation.

3/ Dilution des réactifs.

a) *Dilution de l'ozone dans l'oxygène.*

Pour éviter les réactions trop vives et la formation de produits d'oxydation (et non d'ozonation), on a toujours utilisé un gaz à des teneurs variant entre 1 et 3 % d'ozone, débit 10 l/h.

b) *Dilution de l'oléfine.*

Les spectrographies infrarouge et Raman demandent, comme nous le verrons, des conditions différentes de dilution qui sont précisées pour chaque cas particulier.

4/ Les autres conditions, telles que température d'ozonation, débit gazeux du mélange $\text{O}_2 - \text{O}_3$, sont précisées pour chaque oléfine traitée.

II - TECHNIQUE D'OZONATION QUANTITATIVE

L'ozonation est réalisée selon BRINER (9, 51) en utilisant le montage indiqué dans ces mémoires. Le principe de la méthode consiste à diviser le courant d'oxygène ozoné sortant de l'effluveur en deux courants partiels : l'un de ces courants passe dans un flacon barboteur contenant une solution d'iodure de potassium destinée à l'analyse de l'ozone. Des mesures préliminaires, faites en plaçant sur le premier circuit également un flacon barboteur avec une solution de KI, donnent le rapport d'ozone passant dans les deux circuits pour des conditions bien déterminées. Ainsi, en reproduisant ces conditions dans les expériences proprement dites, on sait par l'analyse de l'iode libéré dans le second circuit, la quantité d'ozone ayant circulé dans le liquide à ozoner. De plus, comme on a installé après le flacon contenant le liquide à ozoner un autre flacon barboteur renfermant une solution de KI, on connaît, par l'iode libéré dans ce dernier flacon, la fraction de l'ozone absorbé par la substance. On déduit ainsi le degré d'ozonation (*).

(* Ces ozonations ont été effectuées, sous la direction du Professeur E. BRINER, dans le Laboratoire de Chimie Physique de l'Université de Genève. Nous sommes reconnaissants au Professeur B. SUSZ, Directeur de ce laboratoire, des facilités qui nous ont été accordées dans nos travaux. Nous remercions aussi MM. FLISZAR et ROSSETTI, collaborateurs du Professeur BRINER, de leur précieux concours.

B - MESURES D'ABSORPTION INFRAROUGE

Pour la prise des spectres, nous utilisons un spectrophotomètre Perkin-Elmer, modèle 21 à double faisceau avec prisme de NaCl ou modèle 221 à réseau.

Les solutions ozonées ou non ozonées sont soumises aux mesures spectrographiques sous une épaisseur de 0,017 cm (ou de 0,0217 cm) dans des cellules à fenêtres de NaCl.

DOSAGES PAR LA METHODE SPECTROGRAPHIQUE

La méthode de dosage spectrographique a été surtout utilisée pour déterminer la quantité d'aldéhyde aromatique ArCHO formé dans les ozonations des oléfines du type $\text{ArCH}=\text{C}<$. Elle est aussi applicable parfois au dosage de l'oléfine, de l'ozonide et de l'acétaldéhyde (comme nous le verrons plus loin).

La méthode est basée sur la relations $D = \epsilon l c$ avec

D = densité optique relative à la bande infrarouge considérée

ϵ = coefficient d'extinction caractérisant cette bande

l = épaisseur de la couche liquide (épaisseur de la cellule) en cm

c = concentration moléculaire de la solution.

Nous avons pris comme valeur de D la longueur de la bande envisagée mesurée sur le papier d'enregistrement à échelle logarithmique. Or, en toute rigueur, c'est l'aire de la bande qui doit être prise en considération. Notre mode de faire ne conduit qu'à une première approximation ; cependant comme nous déduisons la valeur du coefficient d'extinction de la même bande dans le spectre du composé pur en nous basant sur la longueur de cette bande, nous nous trouvons en définitive en présence d'un rapport de longueurs au lieu d'un rapport de surfaces. Ces deux rapports doivent être très voisins car nous avons toujours travaillé sur des bandes longues et étroites et particulièrement bien dégagées dans le spectre.

Nous donnons un exemple du dosage d'un aldéhyde : aldéhyde benzolique formé dans l'ozonation du stilbène trans.

On prend le spectre d'une solution 0,05 M/ CCl_4 d'aldéhyde benzolique et note la longueur de la bande carbonyle étroite à 1706 cm^{-1} sur le papier d'enregistrement à échelle logarithmique : $D = 0,51$ ($l = 0,017 \text{ cm}$)

d'où

$$\epsilon = \frac{0,51}{0,05 \times 0,017} = 604$$

On prend ensuite le spectre de la solution ozonée, au degré 57 %, de stilbène trans, 0,2 M dans CCl_4 , et note pour la bande carbonyle de l'aldéhyde benzoïque à 1706 cm^{-1} : $D = 0,49$

d'où

$$c = \frac{0,49}{604 \times 0,017} = 0,048 \text{ M}$$

Nous donnerons des exemples de dosage spectrographique d'aldéhydes aromatiques et d'autres composés dans nos résultats.

Il convient de remarquer qu'on ne saurait avoir recours aux réactifs chimiques pour doser les aldéhydes dans les solutions ozonées, car l'addition à la solution de l'un de ces réactifs détermine la scission de l'ozonide également présent, scission qui donne elle-même lieu à la production d'aldéhyde.

C - DOSAGES CHIMIQUES

I - DOSAGE DES OZONIDES (par l'oxygène actif)

On opère sur la solution (CCl_4) après ozonation et dans laquelle on a fait passer pendant plusieurs heures un courant d'azote pour chasser tout l'ozone libre resté en solution. Pour doser l'oxygène actif dans l'ozonide, le procédé à l'iodure de potassium ne convient pas : l'absence de miscibilité réciproque de l'eau et du tétrachlorure de carbone entrave le contact du réactif KI avec les molécules d'ozonide.

On a recours à la méthode de CRIGEE, SCHNORRENBERG et BECKE (52) utilisée selon la technique de LOHAUS (53). On emploie une solution de NaI dans l'acide acétique pur, de sorte qu'il y a miscibilité des deux dissolvants, et la libération de l'iode par l'oxygène actif se produit relativement vite. On effectue le dosage de l'iode libéré après 30 minutes en opérant parallèlement sur un témoin constitué par la même solution CCl_4 non ozonée. Solution et témoin sont placés dans l'obscurité et après 30 minutes la solution s'est fortement colorée alors que le témoin est resté incolore.

Ce dosage des ozonides présente toutefois deux inconvénients :

a) Le dosage de l'iode libéré est incertain, car si on attend plus de 30 minutes, on constate que la quantité d'iode libérée croît d'abord avec le temps pour régresser ensuite. Pour avoir des résultats reproductibles nous avons donc opéré 30 minutes comme LOHAUS (53) mais sans qu'il y ait certitude de fin de réaction.

b) Ce dosage de l'oxygène actif est aussi valable pour les peroxydes monomères et polymères. Si donc la solution ozonée contient de tels produits, ils sont dosés avec l'ozonide. Toutefois dans tous les exemples d'ozonations réalisés :

- nous avons évité la formation de peracides (qui n'auraient pas échappé à l'examen infrarouge),

- nous n'avons jamais pu mettre en évidence par infrarouge la présence de peroxydes monomères ou polymères.

II - DOSAGE DES ALDEHYDES VOLATILS (formol et acétaldéhyde) produits au cours des ozonations.

Dans l'ozonation des oléfines du type $\text{RCH}=\text{CH}_2$ et $\text{RCH}=\text{CHCH}_3$ que nous avons étudiées il y a respectivement production de formol ou d'acétaldéhyde.

Le formol, gazeux, et l'acétaldéhyde, volatil, sont au moins partiellement entraînés par le gaz d'ozonation. Pour pouvoir les doser on dispose donc à la sortie du flacon à réaction un barboteur contenant une solution

aqueuse appropriée où ces aldéhydes sont retenus. Le courant gazeux est ensuite dirigé sur le barboteur à KI pour le dosage de l'ozone qui n'a pas réagi.

En fin d'ozonation, il reste encore dans la solution ozonée une certaine quantité d'aldéhyde volatil (surtout dans le cas de l'acétaldéhyde) ce que l'on vérifie dans le spectre infrarouge en notant une inflexion à 1720 cm^{-1} (fréquence caractéristique de la bande carbonyle de l'acétaldéhyde). Le balayage de la solution par un courant d'azote sec fait disparaître l'inflexion dans le spectre.

1/ Dosage de l'aldéhyde acétique.

Dans ce cas, on place dans le flacon laveur destiné à recevoir l'acétaldéhyde une solution aqueuse 0,1 M de chlorhydrate d'hydroxylamine. On dose l'acide chlorhydrique formé au moyen de potasse titrée.

Remarque : Il est possible de doser cet aldéhyde au moins approximativement, par la méthode spectrographique, en le retenant dans 20 ml de chloroforme refroidi à -30° . On prend alors le spectre de cette solution et mesure la densité optique de la bande carbonyle à 1720 cm^{-1} ($\epsilon = 223$).

2/ Dosage du formol.

Dans le flacon laveur on ne met que de l'eau car le formol n'étant pas autoxydable il n'est pas nécessaire de le faire réagir immédiatement comme l'acétaldéhyde.

Pour doser le formol, on l'oxyde par une solution alcaline (NaOH 0,1 N) d'eau oxygénée en titrant en retour avec HCl 0,1 N l'alcali non consommé par l'acide formique engendré (méthode de BLANK et FINKENBEINER (54)). On s'est assuré que le temps (4 heures) laissé à la réaction d'oxydation pour s'accomplir était suffisant, l'eau oxygénée se trouvant toujours en grand excès.

Remarque : Le formol n'a pu être dosé spectrographiquement, car recueilli dans CCl_4 ou CHCl_3 refroidi, il se transforme en trioxyméthylène, insoluble dans ces deux liquides.

D - DETERMINATION DES SPECTRES RAMAN

I - APPAREILLAGE

Pour la prise des spectres Raman, nous utilisons un spectrographe HILGER et WATTS E.612, équipé soit avec une chambre photographique E.614, soit avec un dispositif E.616 et un enregistreur Cambridge permettant l'enregistrement direct.

Le tube Raman a une capacité de 7 ml, c'est un cylindre fermé à son extrémité inférieure par une fenêtre optique. Ce tube, contenant l'échantillon, est placé verticalement au centre d'un montage formé de trois tubes de verre coaxiaux, entre les deux premiers se trouve un filtre qui absorbe la raie k du mercure (4047 Å) pour éliminer les traces de fluorescence. Entre les tubes extérieurs passe une circulation d'eau qui refroidit en même temps le tube Raman, le filtre et l'enveloppe métallique enfermant quatre lampes à vapeur de mercure disposées verticalement tout autour du montage et assurant un éclairage intense de l'échantillon.

Ces lampes sont alimentées, en série, par un courant stabilisé de 220 volts. Elles ont une forte émission dans le violet avec un fond continu très réduit entre les raies 4358 et 4916 Å du mercure.

La lumière diffusée au-dessous est renvoyée horizontalement à l'aide d'un prisme à réflexion totale vers le spectrographe.

Le spectrographe, très lumineux, possède deux prismes en verre.

La chambre photographique est ouverte à F/5,7 et possède une grande dispersion : 16 Å par mm à 4538 Å.

Le dispositif enregistreur comprend un miroir explorateur qui se met à la place de la chambre photographique et renvoie le faisceau lumineux vers un réflecteur. Un modulateur à lame vibrante et une cellule à multiplicateur d'électrons complètent ce système qui envoie un courant modulé à l'amplificateur.

(Pour une description plus détaillée de cet appareil voir (55)).

II - CONDITIONS DE PRISE DE SPECTRES

La raie excitatrice choisie est la raie e du mercure (4358 Å).

Le filtre utilisé pour absorber la raie 4047 Å est une solution saturée de nitrite de sodium. Après essais, nous avons éliminé d'autres filtres qui ne nous ont pas donné de bons résultats.

Nous avons fait varier la largeur de la fente (hauteur 5 mm) du spectrographe entre 0,1 (4 cm⁻¹) et 0,2 mm (7 cm⁻¹) selon les composés étudiés. (Dans la légende des figures nous préciserons la largeur de fente : f = 0,1 ou f = 0,2).

Lors de la prise des spectres avec la chambre photographique, nous avons employé des plaques Ilford Zénith, avec des temps de pose variant de 30 minutes à 4 heures selon les composés étudiés.

Lorsqu'on a utilisé le dispositif enregistreur, les caractéristiques ont été les suivantes :

- vitesse d'exploration du miroir = 80 cm⁻¹ par minute,
- vitesse de déroulement du papier sur l'enregistreur : 0,5 inch par minute,
- courant de référence 1 mA,
- alimentation du photomultiplicateur : 800 V,
- amplification : nous disposons de deux réglages d'amplification : un réglage dit "grossier" à 4 positions : 2,5 % - 10 % - 25 % - et 100 % et un réglage fin que nous avons gradué de 0 à 100 %. Pour chaque spectre Raman donné dans les figures nous préciserons les conditions d'amplification. Par exemple : a : 100 et 60 indique une amplification à 100 % pour le réglage grossier et 60 % pour le réglage fin.

Dans les nombreuses expériences réalisées nous avons pu comparer les deux systèmes précédents. En effet, pour étudier un composé, nous avons pris plusieurs fois son spectre aussi bien sur plaques photographiques en effectuant divers temps de pose, que sur papier d'enregistrement avec différentes conditions d'amplification. Cela nous a permis de vérifier que le dispositif enregistreur était préférable à la chambre photographique du moins pour les

composés auxquels nous nous sommes intéressés. Nous n'avons jamais pu mettre en évidence, sur les plaques photographiques, des raies qui ne soient pas visibles sur le papier d'enregistrement. Au contraire, certaines raies visibles sur le papier n'ont pas été décelées sur les plaques même en prolongeant le temps de pose. Nous avons d'ailleurs observé un noircissement général de la plaque lorsque l'exposition était trop prolongée.

De plus, le dispositif enregistreur nous a donné des résultats très reproductibles. En particulier l'intensité des raies reste constante d'un spectre à l'autre, à amplification égale.

III - MESURE DE LA POSITION ET DE L'INTENSITE DES RAIES RAMAN

Les fréquences Raman sont mesurées par comparaison avec le spectre d'une lampe au fer à cathode creuse, qui a sur l'arc au fer l'avantage de donner un spectre beaucoup plus facilement reproductible tout en possédant un très grand nombre de raies. Le spectre de cette lampe a été étalonné au préalable en comparaison avec le spectre de l'arc au fer.

Pour mesurer l'intensité d'une raie, nous nous sommes basés sur sa hauteur sur le papier d'enregistrement et non sur sa surface. Comme dans tous les cas étudiés nous avons à établir une comparaison entre deux raies, c'est finalement un rapport de hauteurs qui nous intéressait. Nous avons d'ailleurs vérifié dans de nombreux cas, que ce rapport des hauteurs était très voisin du rapport des surfaces car nos mesures ont porté presque exclusivement sur des raies hautes et étroites.

Remarque : Nous avons constaté que les composés étudiés n'étaient pas altérés par l'exposition aux lampes à mercure. En effet, les spectres infrarouges du composé pris avant et après étude Raman se sont toujours révélés identiques.

CHAPITRE III

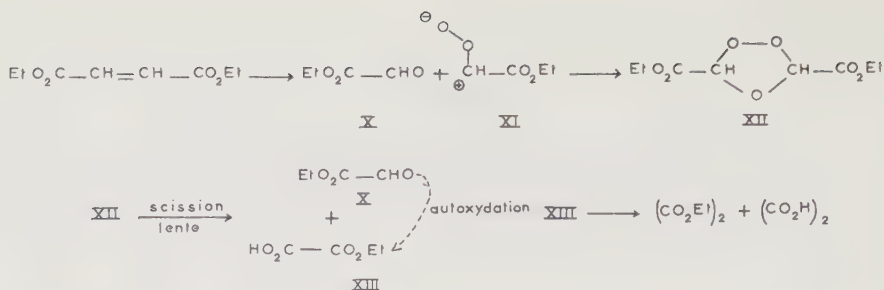
OZONATION D'OLÉFINES CONDUISANT SURTOUT À L'OZONIDE : FUMARATE ET CINNAMATE D'ÉTHYLE

La première étape de notre travail a consisté à étudier l'ozonation d'oléfines conduisant si possible à l'ozonide seul. Comme il n'existe pas de données spectrographiques Raman sur de tels composés nous avons dû en effet commencer par envisager les cas les plus simples avant d'aborder les plus complexes. Il est en outre nécessaire de rechercher les caractéristiques spectrographiques Raman des ozonides. D'après les travaux déjà décrits dans la littérature une classe de composés se prête fort bien à nos essais : les esters conjugués tels les maléates, fumarates et cinnamates.

Le fumarate d'éthyle donne un ozonide cristallisé qui a été isolé, il est vrai, en faible quantité (rendement 10-12 %) (17 et 18). Le maléate d'éthyle donne d'ailleurs le même ozonide qui est vraisemblablement le composé trans (XII), thermodynamiquement le plus stable. Le spectre infrarouge de cet ozonide a été étudié (18), il présente notamment deux bandes intéressantes : une bande carbonyle décalée par rapport à celle du maléate ou du fumarate initial, par suite de la suppression de la conjugaison, et une bande vers 1100 cm^{-1} qui ne se trouve pas dans les oléfines initiales.

A ces déterminations BRINER et ses collaborateurs ont ajouté de nouvelles données en utilisant leur méthode d'ozonation quantitative suivie par spectrographie infrarouge.

Dans une première étude (32) ces auteurs observent qu'avec l'ozonation croissante la bande carbonyle du fumarate initial se dédouble, en même temps qu'une bande nouvelle vers 1100 cm^{-1} apparaît dans le spectre d'absorption infrarouge. Lorsque l'ozonation est totale, il ne reste qu'une seule bande carbonyle décalée par rapport à celle de l'ester initial. Une étude beaucoup plus complète (35) nous apporte toutes les garanties pour entreprendre la spectrographie Raman de cette ozonation. En effet, une solution de fumarate d'éthyle dans CCl_4 (et le même phénomène se reproduit pour le maléate d'éthyle) ozonée à 100 % donne pratiquement le même spectre infrarouge qu'une solution dans CCl_4 d'ozonide cristallisé, préparé aussi bien à partir du fumarate d'éthyle que du maléate d'éthyle. La seule différence que l'on peut noter est la largeur de la bande carbonyle : la bande du spectre de la solution de fumarate ozonée est légèrement plus large que celle du spectre de la solution d'ozonide. Cet élargissement pourrait provenir de la présence d'un composé carbonylé d'ozonolyse, le glyoxylate d'éthyle (X) dont le spectre infrarouge présente une bande carbonyle large : $1720\text{-}1760\text{ cm}^{-1}$. Mais ce composé donne aussi en particulier une très forte bande à 1290 cm^{-1} qui est absente dans le spectre de la solution ozonée de fumarate d'éthyle. Donc si le glyoxylate est présent dans le mélange d'ozonation, il ne peut s'y trouver qu'en très faible quantité.



Nous noterons par conséquent que dans le cas du fumarate d'éthyle l'ozonide se décèle par deux bandes caractéristiques : sa bande carbonyle centrée à 1765 cm^{-1} et la bande forte à 1100 cm^{-1} que l'on peut attribuer à la vibration C-O- antisymétrique (groupe C-O-C) et que nous appellerons désormais la vibration ozonique.

Les mêmes auteurs (35) ont enfin donné des précisions sur la stabilité de l'ozonide (XII) et de la solution ozonée. Avec le temps, la solution ozonée de fumarate aussi bien que l'ozonide cristallisé se décomposent lentement en glyoxylate d'éthyle (X) et oxalate acide d'éthyle (XIII), comme le montre la spectrographie infrarouge (35). De plus, le glyoxylate d'éthyle (X) s'autoxyde facilement et l'oxalate acide d'éthyle (XIII) se transforme en oxalate neutre et acide oxalique (17 et 35).

Pour le cinnamate d'éthyle, les données sont tout aussi caractéristiques (21)(35)(56) puisqu'en comparant les spectres infrarouges d'une solution ozonée à 100 % à la même solution avant ozonation, on constate que la bande carbonyle s'est déplacée de 1715 à 1765 cm^{-1} tout en restant très fine, en même temps qu'apparaît la bande forte vers 1100 cm^{-1} . Il n'est pas question ici d'envisager une production d'aldéhydes à côté de l'ozonide car les deux aldéhydes possibles, aldéhyde benzoïque (XVI) et glyoxylate d'éthyle (X), auraient manifesté leur présence, le premier par sa forte bande carbonyle vers 1700 cm^{-1} , le second par sa forte bande à 1290 cm^{-1} . Par conséquent ici encore l'ozonation n'a pratiquement conduit qu'à un seul composé : l'ozonide.

L'application de la méthode différentielle de prise des spectres à l'étude de l'ozonation progressive du cinnamate d'éthyle confirme encore ce résultat (36).

Il nous suffira donc d'étudier en spectrographie Raman l'ozonation d'un ester symétrique, (et puisque fumarate et maléate d'éthyle donnent le même ozonide, nous avons choisi le fumarate dont l'ozonation est beaucoup moins lente (57)) et d'un ester dissymétrique : le cinnamate d'éthyle.

I - RESULTATS EXPERIMENTAUX (58)

1/ Fumarate d'éthyle.

Ozonation quantitative au degré 48% d'une solution 0,2N de fumarate d'éthyle dans CCl_4 .

Nous nous sommes imposés un degré d'ozonation particulièrement bas puisque l'ozonide du fumarate est un composé instable. Il était en effet à craindre que sa décomposition avec le temps soit accélérée par l'irradiation des lampes à mercure de la source Raman.

EN INFRAROUGE (Fig.1)

Avant l'ozonation, la bande carbonyle de l'ester, très forte, se situe à 1725 cm^{-1} et la bande éthylénique, très peu marquée (car cette oléfine trans a un centre de symétrie) vers 1640 cm^{-1} .

La solution ozonée présente un spectre d'absorption comportant deux bandes carbonyles, celle des molécules ozonées centrée à 1765 cm^{-1} (large) et celle des molécules non ozonées à 1725 cm^{-1} (fine). Ces deux bandes ont

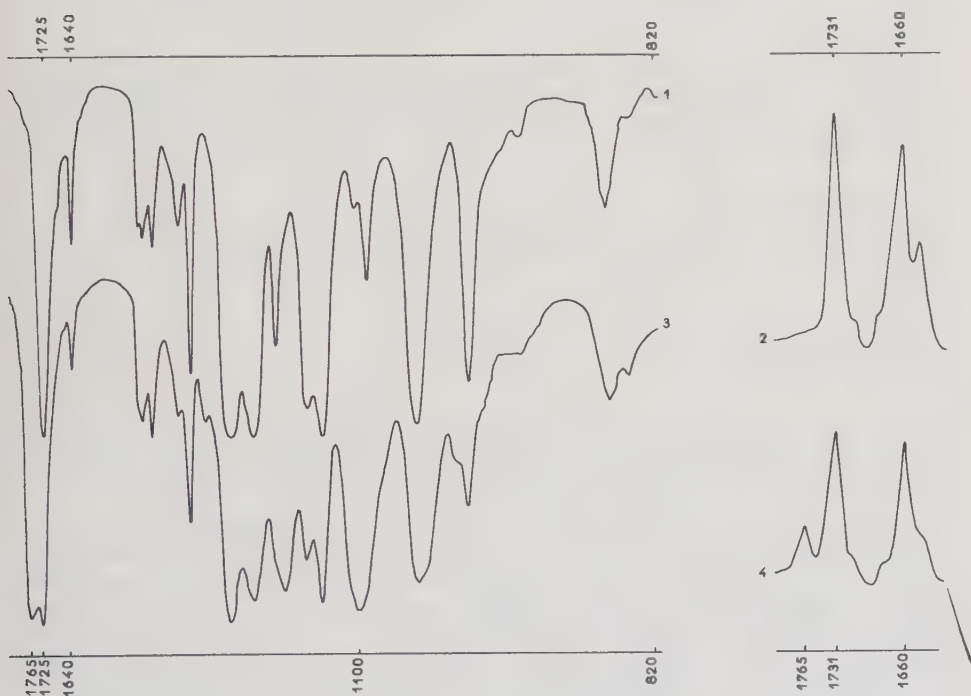


Fig. 1 - Spectres : Fumarate d'éthyle 0,2 M/ CCl_4 : 1 IR, 2 R (a : 100 et 40, f : 0,2)
Fumarate d'éthyle 0,2 M/ CCl_4 , ozoné 48 % : 3 IR, 4 R après conc. (a : 25 et 80, f : 0,2).

à peu près la même intensité. On observe en outre que la bande éthylénique vers 1640 cm^{-1} a normalement diminué en intensité, et que le spectre comporte une nouvelle bande forte à 1100 cm^{-1} : la bande ozonique.

EN RAMAN (Fig.1)

Dans la solution initiale de fumarate d'éthyle 0,2 M on trouve deux raies, la raie éthylénique forte à 1660 cm^{-1} et la raie carbonyle à 1731 cm^{-1} , dont les intensités sont approximativement égales.

Après ozonation, une nouvelle raie apparaît à côté des deux précédentes caractérisant le fumarate non ozoné. On observe en effet une autre raie carbonyle très nette à 1765 cm^{-1} dont l'intensité est toutefois bien plus faible que celle de la raie carbonyle à 1731 cm^{-1} . Par contre dans la région $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ où l'on notait une forte bande en infrarouge, le spectre de la solution ozonée n'accuse aucune raie pouvant être attribuée à l'ozonide. Les résultats sont identiques que l'on utilise le système enregistreur ou la plaque photographique.

Pour vérifier que l'exposition prolongée de la solution ozonée à la source Raman ne modifie pas la nature des produits d'ozonation nous avons avant et après Raman relevé le spectre infrarouge. Les deux spectres se sont avérés absolument identiques.

2/ Cinnamate d'éthyle.

Ozonation au degré 34 % d'une solution 0,2 M de cinnamate d'éthyle dans CCl_4 .

EN INFRAROUGE (Fig.2)

On note en particulier dans la solution de cinnamate avant ozonation la présence de la bande carbonyle forte, à 1715 cm^{-1} , de la bande éthylénique à 1637 cm^{-1} et de deux bandes à 1202 (moyenne) et 1170 (forte).

Après ozonation, la bande carbonyle s'est dédoublée, 1765 cm^{-1} et 1715 cm^{-1} , cette dernière correspondant aux molécules non ozonées étant plus intense que la première. Les bandes à 1637 et 1170 cm^{-1} ont normalement diminué d'intensité. Par contre la bande primitivement à 1202 cm^{-1} , maintenant à 1207 cm^{-1} a augmenté. En appliquant la méthode différentielle (36) on remarque que la nouvelle bande à 1207 cm^{-1} est la résultante d'une part de la bande 1202 cm^{-1} du cinnamate initial d'autre part d'une nouvelle bande provoquée par l'ozonation. Enfin à 1095 cm^{-1} apparaît la bande forte de la liaison ozonique.

EN RAMAN (Fig.2)

Le spectre Raman du cinnamate d'éthyle comporte, dans la région $1600\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$, trois raies : 1715 cm^{-1} (raie carbonyle) moyenne, 1633 cm^{-1} (raie éthylénique) forte et 1599 cm^{-1} (raie du noyau aromatique) forte.

Pour étudier la solution ozonée, nous avons dû concentrer la solution par évaporation du solvant (réduction de volume au quart).

Sur l'enregistrement, la raie carbonyle des molécules ozonées se manifeste alors nettement à 1765 cm^{-1} à côté de la raie carbonyle très marquée des molécules non ozonées à 1715 cm^{-1} . Cependant le rapport des intensités de ces deux raies est beaucoup plus faible que celui des bandes infrarouges correspondantes.

On constate aussi que l'intensité de la raie éthylénique 1633 cm^{-1} a diminué par rapport à celle de la raie benzénique 1599 cm^{-1} , comme on pouvait s'y attendre.

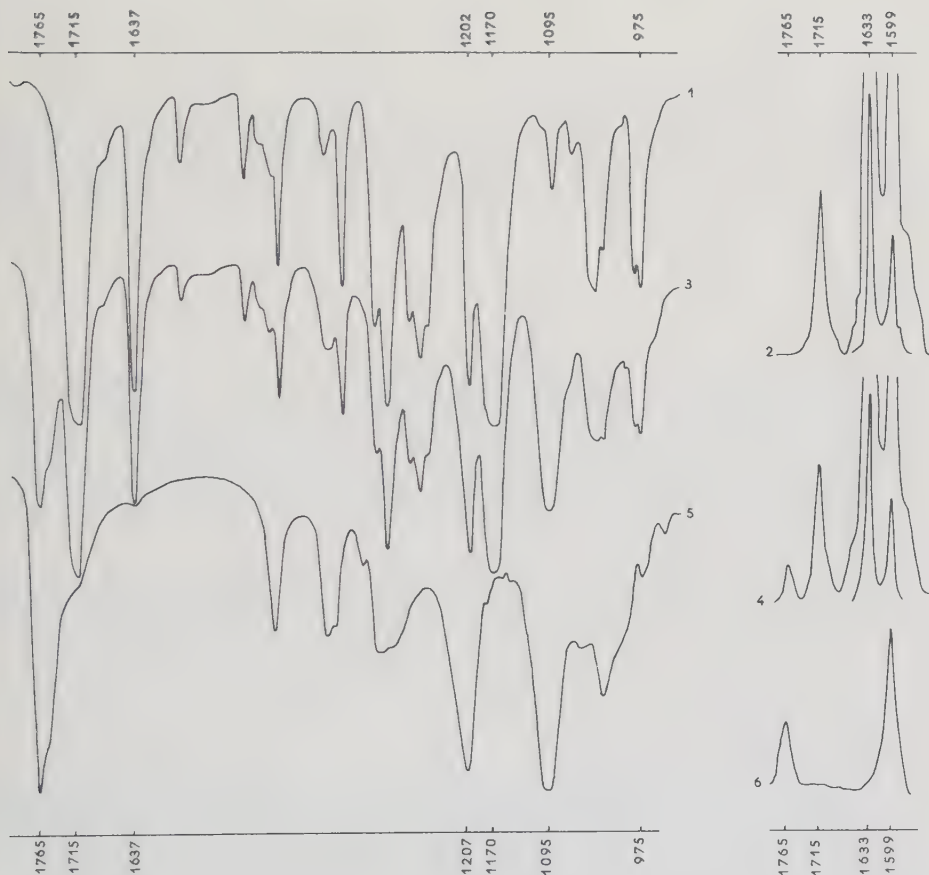


Fig.2 - Spectres : Cinnamate d'éthyle 0,2 M/ CCl_4 : 1 IR, 2 R (a : 100 et 60, f : 0,1)
Cinnamate d'éthyle 0,2 M/ CCl_4 , ozoné 34 % : 3 IR, 4 R après conc. (a : 25 et 60, f : 0,1)
Cinnamate d'éthyle 0,2 M/ CCl_4 , ozoné 90 % : 5 IR, 6 R après conc. (a : 25 et 90, f : 0,2)

Par ailleurs, on ne trouve aucune raie dans la région $1000-1100\text{ cm}^{-1}$ que l'on puisse attribuer à la liaison ozonique.

Sur la plaque photographique, après une pose de $1/2$ heure, le spectre de la solution ozonée concentrée accuse une raie faible à 1765 cm^{-1} . Tous les essais réalisés avec des poses plus longues sont restés négatifs à cause d'un noircissement général du spectre.

Enfin, nous avons vérifié par infrarouge que l'irradiation des solutions par la source Raman et la concentration n'ont en rien modifié la nature des produits d'ozonation.

Ozonation au degré 90 % - 100 % d'une solution 0,2 M dans CCl_4 de cinnamate d'éthyle.

EN INFRAROUGE

A ce degré, l'ozonation est pratiquement complète. Dans le spectre d'absorption, on n'observe que la seule bande carbonyle des molécules ozonées à 1765 cm^{-1} . La bande éthylénique 1637 cm^{-1} du cinnamate a disparu, de même que la bande à 1170 cm^{-1} maintenant remplacée par celle à 1207 cm^{-1} . Enfin, à 1095 cm^{-1} , on relève la bande forte caractéristique de l'ozonide.

EN RAMAN

En enregistrement, les spectres obtenus ne présentent que des raies faibles même en utilisant de fortes amplifications. Toutefois, la raie carbonyle des molécules ozonées se présente courte et assez large vers 1765 cm^{-1} et l'on ne retrouve ni la raie carbonyle 1715 cm^{-1} ni la raie éthylénique 1633 cm^{-1} du cinnamate initial. La raie aromatique à 1599 cm^{-1} est présente mais fortement affaiblie par rapport à celle de la solution non ozonée. Il n'y a enfin aucune raie assez nette dans la région $1100-1000\text{ cm}^{-1}$.

Sur la plaque photographique, les résultats ne sont pas satisfaisants. Après une pose de deux heures, le spectre présente un fond continu duquel ne se détache aucune raie. Si l'on diminue le temps de pose, le fond continu est moins fort mais les raies Raman trop faibles n'apparaissent pas.

II - DISCUSSION DES RESULTATS

1/ Les spectres Raman d'esters oléfiniques et de leur produit d'ozonation avaient déjà fait l'objet de quelques études. Les auteurs (59,60 et 61) s'étaient étonnés de constater que la raie éthylénique de l'ester initial ne semblait pas diminuer d'intensité au cours de l'ozonation bien qu'elle doive normalement décroître puis disparaître lors de l'ozonation complète. Aucune explication n'avait pu être donnée.

Nous avons pu montrer que cette constatation a son origine dans la méthode de prise des spectres. En effet, ces mesures anciennes (59, 60 et 61) ont été réalisées avec un montage classique comprenant un arc au mercure et un spectrographe Steinheil à trois prismes, les durées de pose variant de 6 à 48 heures. Pour avoir une indication valable sur l'intensité d'une raie on est donc amené à la comparer à une raie du même spectre prise

comme étalon et l'on détermine ainsi des intensités relatives. Par contre, grâce à l'appareillage Hilger et Watts avec enregistrement, il est facile de comparer directement le spectre d'une solution d'ester à celui de la même solution ozonée, et cela en conservant pour les deux spectres les mêmes conditions : même ouverture de fente, même amplification. On peut ainsi arriver à déterminer des intensités d'un caractère plus "absolu".

Dans le cas des solutions ozonées de fumarate d'éthyle, les auteurs comparaient la raie éthylénique 1660 cm^{-1} (notée à 1655 cm^{-1}) à la raie carbonyle à 1731 cm^{-1} (notée à 1726 cm^{-1}) prise comme référence. Comme ces raies, appartiennent toutes deux au fumarate d'éthyle, leur intensité diminue de concert lors de l'ozonation, si bien que la raie éthylénique ne semble pas s'affaiblir. Par contre si l'on compare, sur les enregistrements, la raie éthylénique de la solution de fumarate ozonée à celle de la solution non ozonée, on observe une nette diminution d'intensité du même ordre d'ailleurs que celle de la raie carbonyle 1731 cm^{-1} .

Dans le cas du cinnamate, la mesure ancienne (61) a porté sur un produit d'ozonation poussée, mais non totale, et on a constaté que l'intensité relative de la raie éthylénique 1633 cm^{-1} par rapport à la raie benzénique 1600 cm^{-1} prise comme étalon, non seulement n'avait pas diminué, mais avait même augmenté quelque peu. Dans nos résultats nous constatons par contre :

a) qu'au degré d'ozonation 34 %, la raie éthylénique 1633 cm^{-1} de la solution ozonée a diminué en valeur absolue, c'est-à-dire par rapport à la raie éthylénique de la solution non ozonée.

b) qu'au degré d'ozonation 90-100 %, la raie éthylénique a complètement disparu. Ainsi la valeur absolue nulle de l'intensité de cette raie semble infirmer les conclusions tirées de l'ancienne mesure. Toutefois, on constate aussi que la raie benzénique de la solution ozonée a une intensité plus faible que son homologue dans la solution non ozonée. Nous en verrons les raisons dans le paragraphe suivant, mais nous pouvons déjà affirmer que cette raie benzénique ne peut servir d'étalon pour les mesures d'intensité relative.

Par conséquent grâce à nos mesures "absolues" les indications fournies par spectrographie Raman ne présentent plus rien d'incohérent et permettent de suivre la marche de l'ozonation.

2/ D'où vient que la raie Raman carbonyle des molécules ozonées est beaucoup moins intense que la raie carbonyle des molécules non ozonées ?

La solution ozonée au degré 48 % de fumarate d'éthyle doit comporter à peu près autant de molécules ozonées que de molécules de fumarate initial. Or l'on constate pourtant que les raies carbonyles 1731 cm^{-1} et 1765 cm^{-1} ont, en Raman, des intensités fortement différentes alors qu'en absorption infrarouge les deux bandes sont d'intensité à peu près égale (fig.1).

De même si l'on compare en valeur absolue la raie carbonyle 1715 cm^{-1} de la solution 0,2 M de cinnamate d'éthyle et son homologue 1765 cm^{-1} de la solution 0,2 M de cinnamate d'éthyle ozonée 90-100 %, la différence d'intensité est considérable, alors qu'ici encore les spectres infrarouges présentent des bandes d'intensité identique.

L'explication, qui sera confirmée par les résultats obtenus sur d'autres oléfines (cf.ch.V), repose sur la présence (ou l'absence) d'une conjugaison dans la molécule. Dans le fumarate, comme dans le cinnamate d'éthyle, le

groupe carbonyle de l'ester est conjugué avec la double liaison, ce qui n'est plus le cas pour les molécules ozonées où cette double liaison a disparu sous l'action de l'ozone. La conjugaison du système $\text{>C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ tout en modifiant leur position exalte aussi l'intensité des raies correspondant aux vibrations de valence de chacun des groupes $\text{C}=\text{O}$ et $\text{C}=\text{C}$. Rien d'étonnant par conséquent à ce que la raie carbonyle du fumarate ou du cinnamate d'éthyle soit plus intense que celle de leur produit d'ozonation.

Dans le cas particulier du cinnamate, le noyau aromatique participe aussi à la conjugaison. Nous avons donc l'explication de la différence d'intensité observée pour la raie benzénique 1599 cm^{-1} entre les solutions de cinnamate d'éthyle ozonée et non ozonée.

3/ Nous devons revenir sur l'autre conséquence de l'effet de conjugaison : le déplacement des fréquences qui nous a permis aussi bien en infrarouge qu'en Raman de suivre la réaction d'ozonation. Nous n'avons pas étudié en spectrographie Raman l'ozonation de l'oléate d'éthyle qui pourtant ne conduit lui aussi qu'à un ozonide (10 et 36). En effet, l'action de l'ozone ne supprime aucune conjugaison dans l'oléate d'éthyle si bien que la raie carbonyle de l'ester initial et de l'ozonide sont à la même fréquence et que la seule possibilité de suivre l'ozonation réside dans l'examen de la bande infrarouge de la liaison ozonique à 1100 cm^{-1} . Dans le travail qu'ils ont consacré à l'obtention d'ozonides cristallisés de maléates et fumarates GOODWIN, JOHNSON et WITHOP (18) ont mis en évidence dans les spectres infrarouges l'importance de la suppression de conjugaison lors de la formation de l'ozonide. Cette suppression entraîne un fort déplacement dans le sens des courtes longueurs d'ondes de la bande carbonyle des esters : $0,15\text{ }\mu$ environ c'est-à-dire 45 cm^{-1} .

Nous retrouvons des valeurs de cet ordre aussi bien dans nos mesures infrarouges que Raman dans l'ozonation du fumarate et du cinnamate d'éthyle.

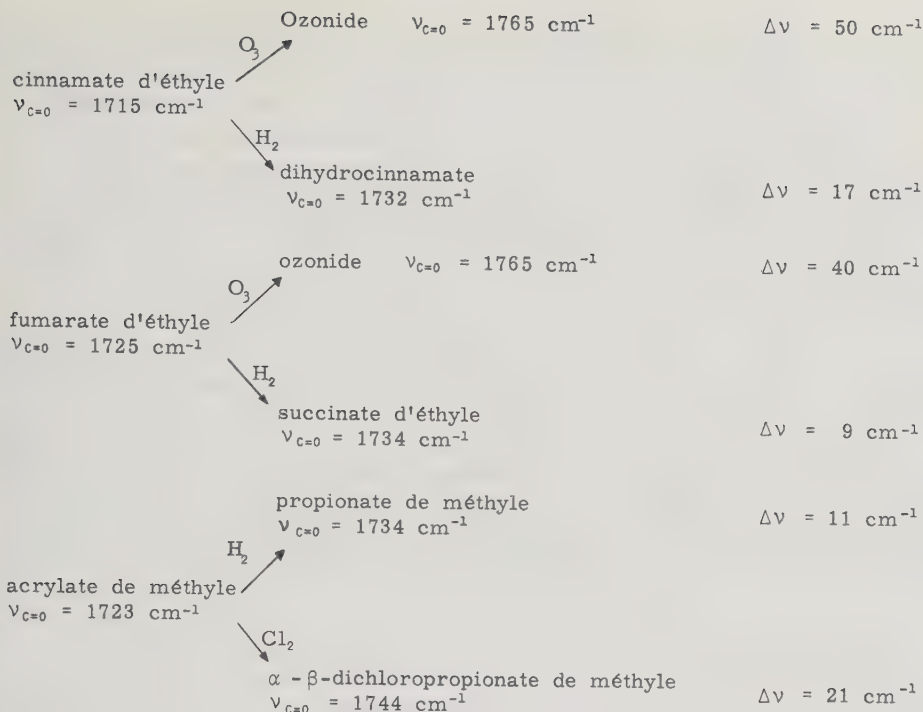
a) pour le fumarate d'éthyle $\left\{ \begin{array}{l} \Delta\nu = 1765-1725 = 40\text{ cm}^{-1} \text{ en infrarouge} \\ \Delta\nu = 1765-1731 = 34\text{ cm}^{-1} \text{ en Raman} \end{array} \right.$

b) pour le cinnamate d'éthyle $\Delta\nu = 1765-1715 = 50\text{ cm}^{-1}$ en infrarouge et Raman

Nous avons essayé de rechercher en quoi la saturation de la liaison éthylénique par l'ozone se différencie de celle qui est produite par d'autres molécules.

a) La valeur de $\Delta\nu$ varie pour la même molécule saturante d'un ester à l'autre. Nous avons mesuré des valeurs de $\Delta\nu$ plus élevées pour le cinnamate que pour le fumarate d'éthyle dans le cas de la saturation par l'ozone. De même lorsqu'on sature la double liaison par la molécule H_2 , on trouve $\Delta\nu = 17\text{ cm}^{-1}$ lors du passage du cinnamate au dihydrocinnamate et $\Delta\nu = 9\text{ cm}^{-1}$ pour le passage du fumarate d'éthyle au succinate d'éthyle. Nous attribuons cette différence de comportement entre cinnamate et fumarate à la nature de la conjugaison, plus longue dans le cas du premier ester.

b) La valeur de $\Delta\nu$ varie aussi pour un même ester d'une molécule saturante à l'autre. Il est facile de le montrer sur les exemples suivants :



La saturation de la double liaison par l'ozone se distingue donc par une valeur élevée du déplacement $\Delta\nu$ de la raie carbonyle. Or l'addition du chlore comparée à celle de l'hydrogène provoque un déplacement $\Delta\nu$ plus important qui est attribuable à l'effet inducteur négatif des chlores dans la molécule saturée. Puisque, lors de l'ozonation, le déplacement est encore plus grand, il faut en déduire que, dans l'ozonide, les groupes liés au carbone portant la fonction carbonyle doivent exercer un effet inducteur négatif encore plus fort. Bien que l'action de l'ozone ne soit pas absolument comparable à celle d'une molécule biatomique comme H_2 ou Cl_2 , on peut encore dire que le chlore ayant une réactivité électrophile plus marquée que l'hydrogène, l'ozone doit être un électrophile (23) encore plus fort que le chlore.

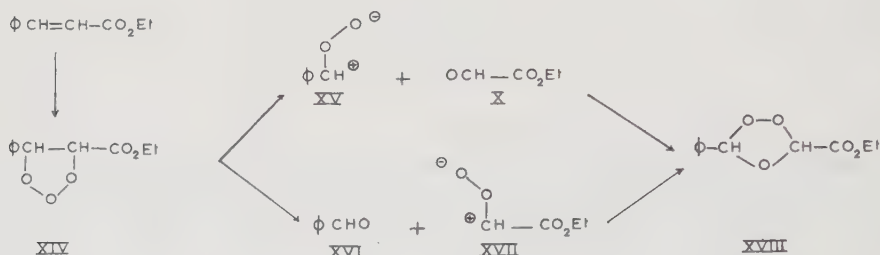
4/ La confrontation des spectres Raman et d'absorption infrarouge des produits d'ozonation du fumarate et du cinnamate d'éthyle montre en outre que dans la région $1100\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$, où se manifeste en infrarouge la forte bande de l'ozonide, aucune raie Raman suffisamment nette n'apparaît. On peut en conclure que l'activité Raman de la vibration de la liaison ozonique est très faible sinon nulle. Ce résultat implique que cette vibration comporte une dissymétrie et coïncide bien avec l'attribution de la bande vers 1100 cm^{-1} pour la vibration C-O antisymétrique du groupe C-O-C. La spectrographie Raman n'a donc pu mettre en évidence les ozonides du fumarate et du cinnamate d'éthyle que par la raie carbonyle 1765 cm^{-1} du groupe ester porté par l'ozonide.

5/ Il reste enfin à revenir sur le mécanisme d'ozonolyse en considérant les deux ozonations étudiées, et en y joignant celles du maléate d'éthyle (35) et de l'oléate d'éthyle (10 et 36) qui procèdent de même.

Dans ces cas, en utilisant la méthode d'ozonation quantitative et en procédant à l'étude des produits d'ozonation par spectrographie infrarouge et Raman, on arrive à la conclusion que le seul produit formé en quantité décelable est l'ozonide (XII) (pour le fumarate), (XVIII) (pour le cinnamate).

Ces résultats confirment donc le mécanisme donné par CRIEGEE en ce qui concerne la formation des ozonides. L'addition de l'ozone sur la double liaison du fumarate conduit intermédiairement à un ozonide primaire qui se scinde en glyoxylate d'éthyle (X) et zwitterion (XI), ces deux fragments s'additionnant pour donner l'ozonide (XII). Par ailleurs, il est bien prouvé, d'après notre étude que bien qu'instable, l'ozonide du fumarate ne se décompose pas spontanément pour engendrer du glyoxylate d'éthyle. Dans les réactions d'ozonation quantitative telles que nous les pratiquons, l'ozonide n'est pas le générateur du composé aldéhydique. Cette remarque doit être soulignée car son importance est capitale pour l'étude des ozonations que nous envisagerons dans les chapitres suivants.

Dans l'ozonation du cinnamate d'éthyle, oléfine dissymétrique, le sens de rupture de l'ozonide primaire (XIV) ne peut être déterminé, et n'a d'ailleurs qu'une importance toute théorique. En effet, que sa rupture donne le glyoxylate d'éthyle (X) et le zwitterion (XV) ou qu'elle engendre l'aldéhyde benzolque (XVI) et le zwitterion (XVII), les 2 fragments réagissent totalement pour conduire à l'ozonide seul décelé.



Un dernier point mérite encore discussion. On peut s'étonner que dans les ozonations réalisées sur le fumarate d'éthyle et autres esters (17 et 18) en vue de la préparation et de l'isolement des ozonides, le rendement soit très faible (de l'ordre de 10 à 12 %) alors que la spectrographie ne met pratiquement en évidence que l'ozonide. Il semble bien qu'il faille incriminer les méthodes d'ozonation et de purification. Nous avons indiqué déjà que lors des surozonations, pratique courante pour préparer les ozonides, l'ozone en excès et sous forte concentration agit sur les produits d'ozonation ce qui abaisse le rendement en ozonide et provoque des peroxydations comme l'a noté LOHAUS (17). En outre, lors de la purification, on doit consentir des pertes appréciables de produit, l'ozonide du fumarate ayant un point de fusion peu élevé et se recristallisant difficilement.

CHAPITRE IV

OZONATION D'UNE OLÉFINE SYMÉTRIQUE : LE STILBÈNE - TRANS

La spectrographie Raman ne nous a pas permis de caractériser un ozonide par la présence d'une raie propre au groupe fonctionnel ozonique. Toutefois ses résultats confirment les données infrarouges tout en apportant de nouveaux renseignements. Pour préciser encore sa portée et ses limites, il est nécessaire de l'appliquer à l'étude de l'ozonation d'oléfines conduisant non seulement à un ozonide mais à des composés carbonylés. Pour graduer les difficultés nous commencerons par prendre comme exemple une oléfine symétrique : le stilbène dont l'ozonation a déjà fait l'objet de nombreuses recherches.

CRIEGEE et ses collaborateurs (19) ont réalisé l'ozonation du stilbène et de l'isostilbène dans le but principal d'obtenir l'ozonide correspondant.

Le stilbène cis ozoné dans l'hexane à -70° donne un ozonide qui est séparé par cristallisation, de l'acide benzoïque et du benzaldéhyde qui restent en solution. On ne retrouve ni produit polymère, ni peroxyde dimère.

L'obtention de l'ozonide à partir du stilbène trans est plus malaisée car l'oléfine, assez peu soluble dans le pentane ou l'hexane, est très lentement attaquée par l'ozone. Comme, de plus, la différence de solubilité du stilbène trans et de l'ozonide dans le méthanol est faible, le rendement en ozonide pur est minime. Ici encore on n'obtient ni polymère, ni peroxyde dimère. Mais par ozonation du stilbène à -55° , dans le chloroforme, les auteurs ont isolé un peu de peroxyde dimère.

Les deux isomères du stilbène donnent le même ozonide qui peut se présenter sous deux formes cristallines $F = 73^{\circ}$ et $F = 96^{\circ}$, et qui, en solution, ont un spectre infrarouge identique où l'on ne relève pas de bande carbonyle. Toutefois cet ozonide se transforme avec le temps, mais sa décomposition n'est complète qu'après chauffage à 100° pendant 8 heures.

BRINER et ses collaborateurs (10,33,34,38) ont apporté des résultats plus complets. Tant qu'on s'en tient à des degrés d'ozonation modérés, le spectre infrarouge des solutions ozonées de stilbènes cis et trans montrent la présence simultanée, dès le début de l'action de l'ozone, de deux composés : l'ozonide et le benzaldéhyde, aisément identifiés par comparaison avec les spectres infrarouges des produits purs et par utilisation de la méthode différentielle (38). Ces solutions modérément ozonées ne varient pas avec le temps, ce qui prouve la stabilité des produits d'ozonation.

Par contre, lorsque l'ozonation est complète ou lorsqu'il y a surozonation on observe dans le spectre infrarouge des bandes caractérisant de nouveaux composés. Comme nous l'avons indiqué au chapitre I, des réactions

secondaires entrent en jeu, d'une part une réaction rapide : l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque qui conduit d'abord à l'acide perbenzoïque puis à l'acide benzoïque (31, 62, 63), d'autre part une réaction lente : la scission spontanée de l'ozonide en aldéhyde et acide benzoïque. Ces solutions fortement ozonées ne sont pas stables et évoluent avec le temps.

Il est donc démontré que si l'on veut étudier la réaction d'ozonation pour elle-même il faut éviter les réactions secondaires et pour cela ozoner à des degrés modérés.

I - RESULTATS EXPERIMENTAUX (58) (cf. Fig.3)

Pour notre étude spectrographique infrarouge et Raman nous avons tenu compte des observations relevées dans les travaux précédents et comparé les spectres infrarouges et Raman de solutions ozonées du stilbène trans avec ceux du benzaldéhyde et d'un ozonide du stilbène $F = 97^\circ$.

1/ Solution, 0,3 M dans CCl_4 , d'ozonide du stilbène.

Cet échantillon d'ozonide a été mis à notre disposition par le Professeur R. CRIEGEE auquel nous sommes très reconnaissants. Il provient de l'ozonation du stilbène cis mais nous avons déjà indiqué que les deux isomères du stilbène conduisent au même ozonide (19).

EN INFRAROUGE

Le spectre ne présente aucune absorption dans la région $1600-1750\text{ cm}^{-1}$ mais on relève entre 1000 et 1100 cm^{-1} trois bandes : 1023 , 1053 et 1083 cm^{-1} dont la plus intense 1053 cm^{-1} est caractéristique de la liaison ozonique. On note aussi à 1370 cm^{-1} une bande que nous trouverons par la suite dans les spectres de nombreux produits d'ozonation.

EN RAMAN

On ne connaît pas encore de spectre Raman d'ozonides. On remarque que ce spectre est très peu intense. Comme en infrarouge on ne relève aucune raie carbonyle. Par contre, on note les raies 1000 cm^{-1} (pulsation symétrique du noyau benzénique), 1027 et 1604 cm^{-1} (raie benzénique) caractéristique des noyaux aromatiques de la molécule et les raies : 1155 , 1173 et 1197 cm^{-1} assez faibles, qu'on ne peut sans motif attribuer à la liaison ozonique.

Il apparaît dès maintenant que l'ozonide du stilbène sera difficilement décelé, par spectrographie Raman, dans les produits d'ozonation et qu'on ne peut caractériser ce composé par une raie ou un ensemble de raies nettement caractéristique. En particulier vers 1050 cm^{-1} nous ne trouvons pas de raie alors qu'en infrarouge se situait la bande d'absorption caractéristique.

Signalons enfin que l'irradiation de la solution d'ozonide par les lampes de la source Raman a provoqué une légère scission de l'ozonide. En effet, en reprenant, après Raman, le spectre infrarouge de la solution, nous avons remarqué la présence d'une bande large mais faible $1705-1695\text{ cm}^{-1}$ montrant qu'il s'est formé à la fois de l'aldéhyde et de l'acide benzoïque.

EN INFRAROUGE

Avant ozonation, la solution de stilbène trans donne un spectre qui ne présente que des bandes moyennes ou faibles à l'exception de la forte bande à 955 cm^{-1} correspondant à la vibration de déformation antisymétrique de la liaison C-H dans le groupe $-\text{HC}=\text{CH}-$ trans.

Dans la solution ozonée au degré 57 %, par contre, le spectre est nettement plus riche en bandes. On constate tout d'abord que la bande 955 cm^{-1} du stilbène y possède une intensité fortement diminuée. Mais, en outre, par comparaison avec le spectre d'une solution 0,1 M d'aldéhyde benzoïque, on observe la présence de cet aldéhyde : bandes carbonyle à 1706 cm^{-1} , forte, et 1200 cm^{-1} qui sont les deux plus intenses de ce composé. Enfin d'autres bandes sont relevées à 1370 , 1083 , 1053 et 1023 cm^{-1} qui n'appartiennent ni au stilbène trans bien que celui-ci donne une bande faible à 1025 cm^{-1} , ni à l'aldéhyde benzoïque. Ces bandes appartiennent à l'ozonide du stilbène. Nous retrouvons donc les résultats déjà obtenus par BRINER et collaborateurs (10, 33, 34, 38).

EN RAMAN

La solution 0,2 M de stilbène trans donne un spectre Raman relativement très intense, ce qui est tout à fait normal pour une oléfine symétrique très conjuguée. On note en particulier des raies fortes à 999 cm^{-1} et 1190 cm^{-1} , très fortes à 1593 cm^{-1} (noyau benzénique) et 1634 cm^{-1} (liaison éthylénique).

Après ozonation, le spectre Raman est pratiquement, entre 1650 et 1000 cm^{-1} , la reproduction du spectre du stilbène trans à la seule différence que l'intensité des raies est deux fois moindre. Il apparaît donc que la quantité de stilbène est environ diminuée de moitié sans pour cela qu'on n'observe de raies attribuables aux produits d'ozonation.

Toutefois, à 1702 cm^{-1} , une raie nouvelle, faible mais très nette, est enregistrée à une fréquence correspondant à celle de la vibration du carbonyle de l'aldéhyde benzoïque. Ainsi la formation d'un aldéhyde par ozonation du stilbène trans est également établie par la spectrographie Raman.

Dans la région entre 1000 et 1100 cm^{-1} on relève quelques raies très faibles mais concordant exactement avec celles du produit non ozoné ; il est donc impossible d'attribuer l'une ou l'autre d'entre elles à l'ozonide.

Les constatations faites sur les plaques photographiques confirment les résultats obtenus par enregistrement.

De cette étude, il ressort que le spectre Raman du stilbène trans est si intense, comparé à ceux de l'aldéhyde benzoïque et surtout de l'ozonide, qu'il les recouvre complètement. On pouvait prévoir un tel phénomène en notant que la molécule de stilbène est beaucoup plus conjuguée que celle de l'aldéhyde benzoïque et que l'ozonide ne présente plus de conjugaison. Pour avoir la possibilité de déceler l'ozonide et l'aldéhyde benzoïque il faudrait que la concentration de ces deux composés dans la solution soit forte, et que l'on diminue la concentration en stilbène.

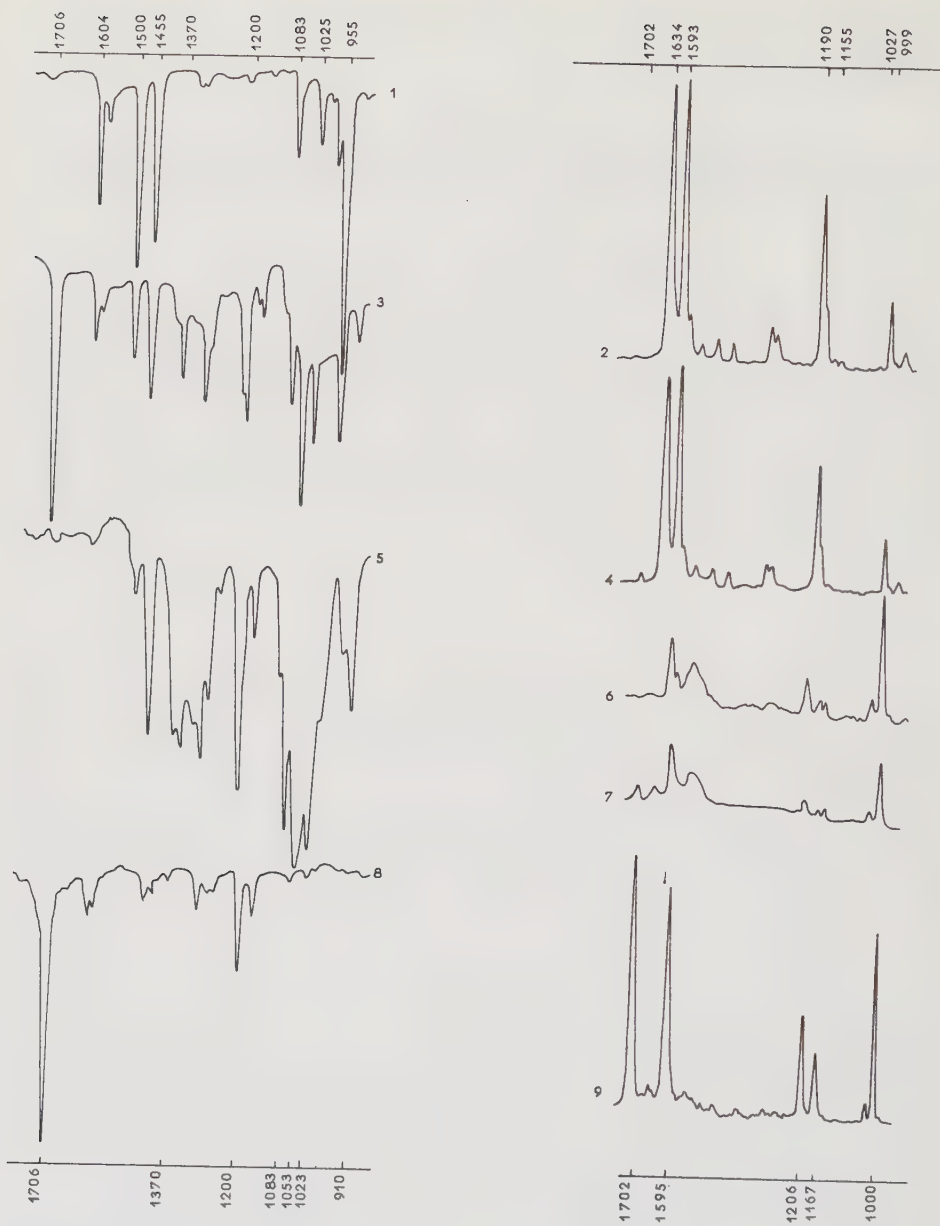


Fig.3 - Spectres : Stilbène, 0,2 M/ CCl_4 , :1 IR, 2 R (a : 25 et 45, f : 0,1)
 Stilbène, 0,2 M/ CCl_4 , ozoné 57 % : 3 IR, 4 R (a : 25 et 80, f : 0,1)
 Ozonide du stilbène, 0,3 M/ CCl_4 , : 5 IR, 6 R (a : 100 et 70, f : 0,2)
 Stilbène, 0,2 M/ CCl_4 , ozoné 88 % : 7 R (a : 25 et 80, f : 0,2)
 Benzaldéhyde : 8 IR, 0,05 M/ CCl_4 , : 9 R, M/ CCl_4 (a : 100 et 50, f : 0,1).

Pour arriver à ce résultat, il n'est que d'ozoner le stilbène à un degré plus élevé.

3/ Solution 0,2 M, dans CCl_4 , de stilbène trans, ozonée à 88 %.

On remarque de prime abord que le spectre Raman de cette solution est très peu intense. Le stilbène présent ne s'y décèle que par la raie faible à 1634 cm^{-1} pourtant l'une des plus intenses du spectre de ce composé. Par contre, on note la présence de l'aldéhyde benzoïque grâce à la raie carbonyle 1702 cm^{-1} . Mais, il n'est que de comparer ce spectre avec celui de l'ozonide du stilbène pour voir que la concentration de la solution ozonée à 88 % contient surtout de l'ozonide : raies moyennes à 1000 et 1604 cm^{-1} , raies faibles à 1027 , 1155 , 1173 et 1197 cm^{-1} . En particulier bien que les raies vers 1000 , 1197 et 1604 cm^{-1} soient aussi présentes dans les spectres Raman du stilbène et de l'aldéhyde benzoïque, que la raie 1027 cm^{-1} se trouve, mais faible, dans le spectre du stilbène, il est certain que ces raies sont celles de l'ozonide. Il n'est pour s'en convaincre que de remarquer que le stilbène et l'aldéhyde benzoïque ne peuvent intervenir puisque leurs raies les plus fortes 1634 cm^{-1} pour le premier et 1702 cm^{-1} pour le second apparaissent à peine dans le spectre.

II - DISCUSSION DES RESULTATS

1/ Etude qualitative.

La comparaison des divers spectres infrarouges et Raman rassemblés dans la figure 3 nous permet une attribution de certaines fréquences de vibration.

La présence de l'aldéhyde benzoïque dans les produits d'ozonolyse déjà indiquée par des travaux antérieurs (34,38,49) se trouve confirmée par la présence de la bande carbonyle 1706 cm^{-1} dans le spectre d'absorption infrarouge et de la raie 1702 cm^{-1} dans le spectre Raman des solutions ozonées de stilbène trans.

De même se trouve confirmée la présence de l'ozonide par les bandes infrarouges 1370 , 1083 , 1053 et 1023 cm^{-1} et les raies Raman 1197 et 1027 cm^{-1} .

La bande infrarouge 1200 cm^{-1} de la solution ozonée provient à la fois de l'ozonide et de l'aldéhyde benzoïque.

Il ressort en outre de l'examen des spectres infrarouges de la solution de stilbène ozonée et de la solution d'ozonide qu'à la bande "ozonique" caractéristique de la vibration C-O antisymétrique du groupe C-O-C doit correspondre la fréquence 1053 cm^{-1} où l'absorption est très intense.

Par contre une telle vibration se révèle une nouvelle fois (cf. résultats sur les fumarate et cinnamate d'éthyle) inactive en Raman.

La spectrographie Raman ne nous renseigne sur la présence de l'ozonide que par les fréquences caractéristiques des noyaux aromatiques présents dans la molécule et non par des fréquences propres au groupe fonctionnel : 1000 et 1027 cm^{-1} (vibration de pulsation symétrique du noyau) et 1604 cm^{-1} (vibration de valence du système aromatique insaturé). Toutefois la raie 1197 cm^{-1} dont l'attribution est délicate pourrait provenir du groupe ozonique. Il serait intéressant de disposer de quelques échantillons d'ozonides pour mettre cette hypothèse à l'épreuve.

L'étude détaillée du spectre infrarouge de la solution ozonée à 57 % nous apporte enfin une précision importante. On observe, en effet, qu'en ajoutant les bandes de la solution (CCl_4) de stilbène, de la solution (CCl_4) d'ozonide et de la solution (CCl_4) de benzaldéhyde, on obtient pratiquement l'effectif total des bandes du spectre de la solution de stilbène ozonée à 57 %. Cette constatation atteste que l'ozonation du stilbène au degré 57 % n'a pas produit, du moins en proportions décelables en infrarouge, de corps autres que l'ozonide et l'aldéhyde benzoïque.

Donc qualitativement, ces résultats ne concordent pas avec le mécanisme que CRIEGEE donne de l'ozonation, puisque d'après celui-ci la production de benzaldéhyde devrait s'accompagner de la formation de peroxydes.

Contrairement à ce qu'ont montré les études spectrographiques, les auteurs allemands (19) ont obtenu, outre l'ozonide et le benzaldéhyde, de l'acide benzoïque par ozonation des deux stilbènes dans le pentane. Cet acide dérive à la fois du benzaldéhyde et de l'ozonide : dans les conditions de surozonation pratiquées, le benzaldéhyde s'autoxyde et conduit finalement à l'acide, et l'ozonide subit la scission en aldéhyde et acide.

L'ozonation du stilbène trans dans le chloroforme réalisée par les mêmes auteurs (19) a conduit partiellement au peroxyde. Il est vraisemblable que les conditions d'ozonation sont encore ici responsables de ce résultat : la quantité d'ozone utilisée (175 % de la quantité théorique) et la teneur en ozone du gaz (5 %) contribuent à modifier le cours de la réaction.

2/ Etude quantitative.

Selon la technique indiquée au chapitre II, il est possible de doser spectrographiquement les composés en mélange dans la solution 0,2 M de stilbène trans ozoné à 57 %. La concentration de la solution en aldéhyde benzoïque est déduite de l'intensité de la bande carbonyle à 1706 cm^{-1} .

D'après le calcul présenté au chapitre II (p. 33) on a : $c_{\text{CHO}} = 0,048\text{ M}$.

Pour doser l'ozonide du stilbène, nous nous sommes basés sur la bande infrarouge 1053 cm^{-1} . Les résultats sont les suivants : $\epsilon_{1053} = 480$ calculé sur le spectre de la solution d'ozonide ; $D = 0,605$; $l = 0,017\text{ cm}$; $c_{\text{ozonide}} = 0,074\text{ M}$.

Par contre, le stilbène trans restant dans la solution ozonée n'a pu être dosé avec une précision acceptable. Bien que son spectre infrarouge présente à 955 cm^{-1} une bande intense et fine qui se prêterait aisément à un dosage spectrographique, cette bande, dans la solution ozonée, ne se détache pas assez bien des bandes ozoniques. Les résultats obtenus à partir de nombreux spectres de solutions ozonées ne concordent pas.

Toutefois, il apparaît que le rapport stilbène consommé/ozone consommé n'est pas égal à l'unité. La notion de degré d'ozonation est donc assez fictive. Le degré d'ozonation correspondant en effet à la consommation d'une molécule d'ozone par molécule d'oléfine ne peut être exact que si la stœchiométrie de la réaction est respectée.

L'ozonation du stilbène cis se comporte comme celle de l'oléfine trans en ce qui concerne les quantités d'ozonide et d'aldéhyde benzoïque produites. C'est ce qui résulte des dosages spectrographiques effectués sur les bandes caractéristiques de ces deux composés, dans les spectres infrarouges des solutions ozonées (38).

Par conséquent, en se plaçant sur le plan quantitatif, on constate que le mécanisme de CRIEGEE ne rend pas entièrement compte des résultats obtenus dans l'ozonation ; car ce mécanisme exigerait qu'ozone et oléfine réagissent mole à mole. Il est intéressant, à ce sujet, de signaler que des études récentes ont été réalisées sur la réaction entre ozone et oléfine en phase gazeuse. Les auteurs (64) ont observé que le rapport oléfine consommée/ ozone consommé est voisin de l'unité lorsque l'ozone est dilué dans l'azote, alors qu'il varie entre 1,4 et 2 lorsque le diluant est l'oxygène. Toutefois, il importe de ne pas établir de comparaison hâtive entre ces expériences et les nôtres car il ne fait aucun doute que les ozonations en phase gazeuse ou en solution procèdent selon des mécanismes qui diffèrent sensiblement. En particulier, l'oxydation par O_2 et les mécanismes par radicaux libres interviennent dans les réactions en phase gazeuse.

CHAPITRE V

OZONATION D'OLÉFINES DISSYMMÉTRIQUES

Les oléfines symétriques ne peuvent nous donner que des renseignements incomplets car lors de l'ozonation, il n'y a formation que d'un seul aldéhyde, à côté de l'ozonide. Il est donc nécessaire d'étudier aussi des oléfines dissymétriques susceptibles de conduire par scission à deux aldéhydes. Nous avons successivement envisagé l'ozonation de carbures éthyléniques de structures différentes : le styrène, les anétholes et O-méthylisoeugénols cis et trans, l'O-méthyleugénol et l'estragole.

A/ OZONATION DU STYRENE

CRIEGEE, KERCKOW et ZINKE (19) ont réalisé l'ozonation du styrène dans le pentane à -70° et obtenu, par distillation, l'ozonide monomère avec un rendement de 43 %. Toutefois, ces auteurs indiquent que le produit n'est pas spectroscopiquement pur car le spectre infrarouge met en évidence une bande carbonyle.

BRINER et collaborateurs (10, 36, 44) ont établi grâce à la spectrographie infrarouge que l'ozonation quantitative du styrène conduit à la fois à l'ozonide et aux deux aldéhydes d'ozonolyse : le benzaldéhyde qui reste en solution et le formol qui est entraîné par le gaz d'ozonation.

Le cas du styrène nous a paru particulièrement intéressant, ce carbure fournissant une quantité appréciable d'ozonide qu'il nous sera possible d'étudier en spectrographie Raman.

I - RESULTATS SPECTROGRAPHIQUES QUALITATIFS

Dans la confrontation des spectres infrarouges et Raman, l'expérience acquise lors des travaux précédents sur les esters oléfiniques et le stilbène nous a montré que les conditions expérimentales à réaliser ne sont pas les mêmes pour les deux types de spectres. En effet, les bandes d'absorption infrarouge des produits d'ozonation sont déjà fortes à des concentrations relativement faibles de ces produits alors que les raies Raman exigent, pour être suffisamment marquées des concentrations élevées. Mais pour comparer valablement les spectres infrarouges et Raman, il importe d'examiner des systèmes parvenus à des états à peu près identiques d'avancement de la réaction d'ozonation. Il faut donc ajuster en conséquence les facteurs dont dépend le degré d'ozonation, c'est-à-dire : la concentration et le volume de la solution, la teneur en O_3 du gaz d'ozonation, le débit de ce gaz et la durée de l'ozonation.

Les conditions réalisées pour la prise des spectres Raman sont les suivantes :

concentration de la solution CCl_4 de styrène : M

volume de la solution : 10 ml

degré d'ozonation : 60 % (durée d'ozonation 50 mn à 10 l/h avec de l'oxygène ozoné à 2 %)

température d'ozonation : 0°C .

Pour les spectres infrarouges, nous avons réalisé les mêmes conditions à l'exception du degré d'ozonation que nous avons fait varier : 17 %, 30 %, 60 %. Comme ces conditions ne sont pas favorables à l'obtention de spectres infrarouges se prêtant à des mesures d'intensité, les bandes étant trop élargies, nous avons effectué l'expérience suivante :

concentration de la solution CCl_4 de styrène : 0,5 M

volume de la solution : 20 ml

degré d'ozonation 60 % (durée d'ozonation 40 mn à 9,2 l/h avec de l'oxygène ozoné à 2,2 %).

température d'ozonation : 0°C

Nous avons enfin vérifié que toutes les solutions ozonées ainsi obtenues n'évoluent pas avec le temps. Le degré d'ozonation étant modéré, nous évitons ainsi les phénomènes d'autoxydation.

Nos résultats (65, 66) peuvent se résumer ainsi : (cf. fig. 4).

EN INFRAROUGE

Comme prévu, on note que les bandes du styrène diminuent progressivement avec l'ozonation croissante ; en particulier la bande éthylénique à 1633 cm^{-1} , les bandes 1083 , 1020 cm^{-1} et la bande 903 cm^{-1} (vibration de déformation hors du plan : $\text{CH}=\text{CH}_2$).

Par contre apparaissent de plus en plus fortement les bandes de l'aldéhyde benzoïque : 1706 cm^{-1} (bande carbonyle) 2820 et 2740 cm^{-1} (bandes caractéristiques des vibrations CH du groupe aldéhyde). De même l'ozonide signale sa présence par les bandes 1055 cm^{-1} caractéristique et 1376 cm^{-1} . On observe en outre qu'apparaît à 2900 cm^{-1} la bande de vibration de valence CH_2 d'un méthylène saturé qui ne peut appartenir qu'à l'ozonide. Enfin la bande du noyau aromatique vers 1600 cm^{-1} ne subit pas de modification notable au cours de l'ozonation.

EN RAMAN

Par comparaison des spectres de la solution ozonée au degré 60 % et de la solution initiale de styrène, on observe que les effets de l'ozonation se traduisent par :

- la diminution de la quantité de styrène puisque la raie éthylénique à 1631 cm^{-1} s'est fortement affaiblie, de même que la raie 1158 cm^{-1}

- la formation de l'aldéhyde benzoïque décelée par sa raie carbonyle à 1702 cm^{-1}

- la formation de l'ozonide dont la présence est assurée par les raies 1600 cm^{-1} (benzénique), 1032 cm^{-1} , 1000 cm^{-1} (pulsation symétrique du

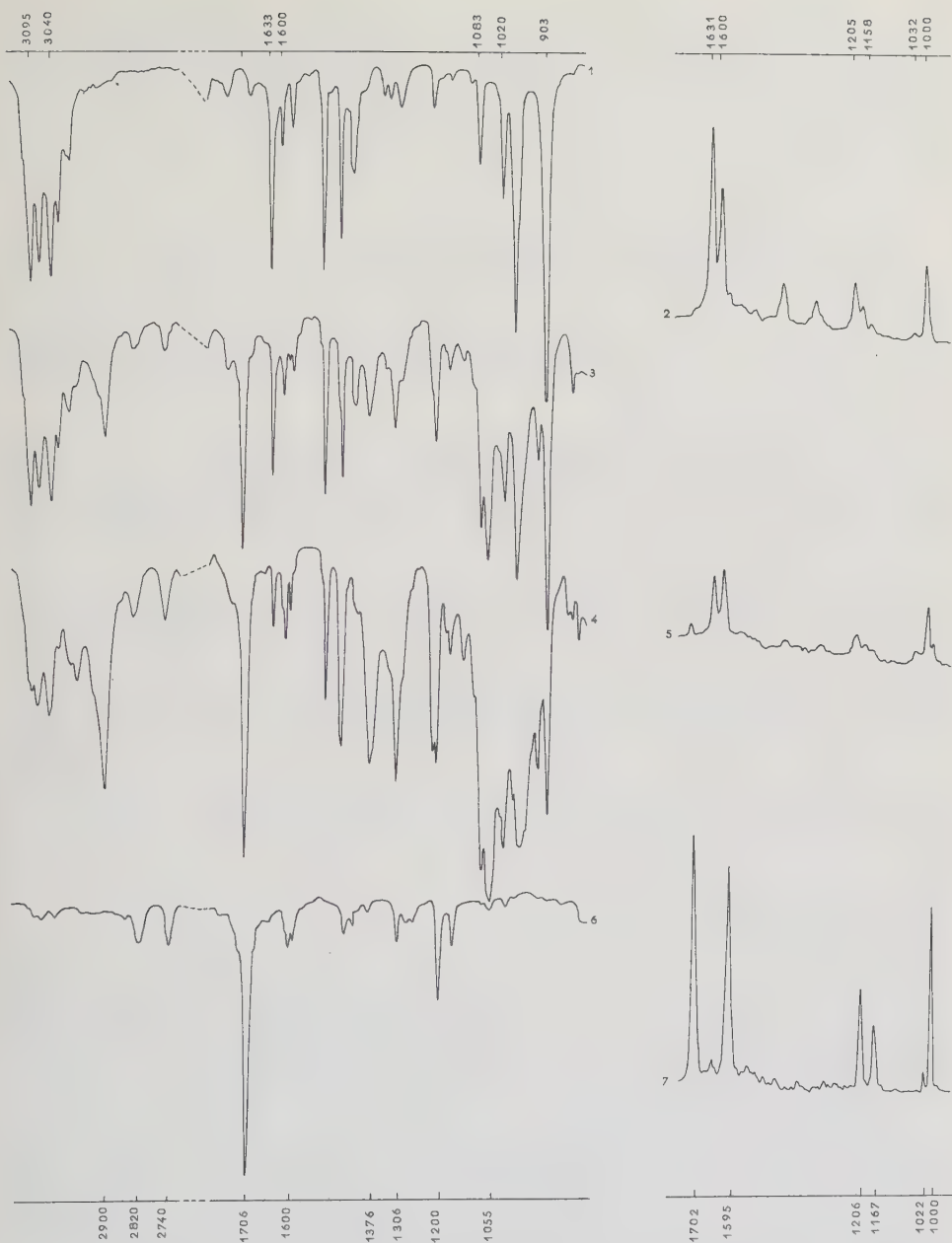


Fig. 4 - Spectres : Styrene : 1 IR, 0,5 M/ CCl_4 , 2 R, M/ CCl_4 (a : 25 et 25, f : 0,2)
 Styrene, ozoné 30 % : 3 IR, 0,5 M/ CCl_4
 Styrene, ozoné 60 % : 4 IR, 0,5 M/ CCl_4 , 5 R, M/ CCl_4 (a : 25 et 30, f : 0,2)
 Benzaldéhyde : 6 IR, 0,05 M/ CCl_4 , 7 R, M/ CCl_4 (a : 100 et 50, f : 0,1).

noyau aromatique). On note en effet que ces raies ne sont que peu affaiblies et qu'elles ne peuvent appartenir seulement au styrène initial. Il suffit d'ailleurs de remarquer que les intensités des raies 1631 et 1600 cm^{-1} se sont inversées par ozonation. Par contre l'ozonide n'est pas directement mis en évidence par une raie caractéristique vers 1055 cm^{-1} .

II - RESULTATS QUANTITATIFS

Dosage spectrographique de l'aldéhyde benzoïque

A l'aide du coefficient d'extinction $\epsilon = 604$ déjà obtenu pour l'aldéhyde benzoïque en solution dans CCl_4 (cf. Ch. II) on calcule, à partir de la densité optique $D = 0,46$ mesurée pour la bande carbonyle de l'aldéhyde produit par l'ozonation de 20 ml de solution 0,5 M de styrène au degré 60 %, que la quantité d'aldéhyde benzoïque formée est de 0,92 m. mole.

Dosage analytique du formol

Il est réalisé comme indiqué au chapitre II. Dans le cas de la solution de styrène ozonée à 60 %, on trouve qu'il s'est formé 0,84 m. mole de formol, quantité de l'ordre de grandeur de celle de l'aldéhyde benzoïque.

Dosage analytique de l'ozonide

Le dosage spectrographique de l'ozonide n'a pu être réalisé. En effet, nous ne disposons pas d'un échantillon de produit pur nécessaire pour déterminer le coefficient d'extinction de la bande caractéristique à 1055 cm^{-1} . Par ailleurs, cette bande, large et chevauchante, ne se prête pas à des mesures quantitatives. Nous nous sommes tournés vers le dosage de l'oxygène actif pour avoir une valeur de la concentration en ozonide (cf. Ch. II)

Pour la solution de styrène ozonée à 60 %, on trouve : 5 m. moles d'ozonide. Comme nous l'avons souligné au chapitre II, la valeur ainsi obtenue ne prétend pas être d'une extrême précision puisque tous les composés peroxydés sont dosés avec l'ozonide. Toutefois cette détermination est suffisamment exacte pour l'emploi que nous en ferons.

III - DISCUSSION DES RESULTATS

Les données précédentes confirment tout d'abord les résultats déjà obtenus par BRINER, à savoir que l'action de l'ozone sur le styrène donne à la fois naissance à l'ozonide et aux deux aldéhydes benzoïque et formique. La spectrographie Raman, en particulier, met qualitativement en évidence la présence de l'aldéhyde benzoïque et de l'ozonide dans la solution ozonée.

L'examen du spectre Raman de la solution ozonée montre par contre qu'aucune raie ne se manifeste vers 1055 cm^{-1} où se trouve en infrarouge la bande d'absorption caractéristique des ozonides. C'est donc une nouvelle confirmation des constatations faites dans les chapitres précédents et qui vient donc à l'appui de la conclusion que nous en avons tirée : la vibration "ozonique" est inactive en Raman. Nous pouvons d'autant plus l'affirmer que la concentration de la solution en ozonide est suffisamment élevée. D'après les mesures quantitatives nous avons en effet 5 fois plus d'ozonide que de benzaldéhyde. Si donc, il y avait vers 1055 cm^{-1} une raie caractéristique de l'ozonide, elle devrait apparaître puisque la raie carbonyle du benzaldéhyde est nettement marquée.

Nous pouvons en outre établir un bilan approximatif de la réaction d'ozonation du styrène. En ozonant 10 m. moles de styrène au degré 60 %, c'est-à-dire avec 6 m. moles d'ozone, on obtient 5 m. moles d'ozonide, 0,92 m. mole de benzaldéhyde et 0,84 m. mole de formol. C'est donc que sur les 6 m. moles d'ozone utilisées, 5 ont servi à former l'ozonide à partir du carbure et une à scinder le styrène en donnant les deux aldéhydes d'ozonolyse. Il nous restera au chapitre VI à examiner si ce résultat peut s'interpréter par la théorie de CRIEGEE ou s'il s'affirme en contradiction avec elle.

B/ OZONATION DES ANETHOLES ET DES O-METHYLISOEUGENOLS CIS ET TRANS

Les anétholes et les O-méthylisoeugénols possèdent comme le styrène une structure dissymétrique. Leur étude apporte cependant un intérêt supplémentaire car elle permet :

- une comparaison de comportement entre deux isomères cis-trans. Nous n'avons, en effet, dans ce domaine, rencontré que le cas d'isomères géométriques de structure symétrique : fumarate et maléate d'éthyle d'une part, stilbènes cis et trans d'autre part. Dans ces deux exemples, nous avons noté un comportement identique des deux stéréoisomères.

- une comparaison avec le styrène car l'ozonolyse doit engendrer un aldéhyde aromatique et l'acétaldéhyde, ce dernier remplaçant le formol produit à partir du styrène.

- une comparaison avec le styrène et le stilbène puisque nous aurons l'occasion avec les anétholes et les O-méthylisoeugénols d'étudier l'influence sur l'ozonolyse de groupes méthoxylés substituant le noyau aromatique.

I - RESULTATS EXPERIMENTAUX

a) Anétholes cis et trans :

L'ozonation des solutions d'anétholes cis et trans a déjà donné lieu à une étude quantitative (40) qui, associant les mesures d'absorption infrarouge à des dosages chimiques a montré qu'à côté d'un ozonide se forment les aldéhydes anisique et acétique dans des proportions données. Il nous incombe donc, après avoir déterminé les spectres infrarouges et Raman de solutions ozonées de ces deux oléfines stéréoisomères de les confronter d'une part entre eux, d'autre part avec les spectres des solutions de départ et de l'aldéhyde anisique formé. En particulier, nous devons étudier la région 1160-1000 cm^{-1} où se manifeste en infrarouge une forte bande due à l'ozonide et caractéristique de la liaison ozonique et où, en Raman, les études sur les oléfines précédentes n'ont mis en évidence aucune raie.

1/ Résultats spectrographiques qualitatifs

Ici encore pour réaliser une confrontation valable des spectres infrarouges et Raman, nous avons préparé des solutions ozonées au même degré (degré modéré pour éviter l'autoxydation de l'aldéhyde anisique cf. (40)) mais en ayant soin d'opérer sur des solutions plus concentrées en Raman qu'en infrarouge. Les conditions répondant au degré d'ozonation 70 % réalisées pour l'examen spectrographique sont les suivantes :

pour l'infrarouge

concentration de la solution de départ : 0,2 M

volume de la solution : 20 ml

durée d'ozonation : 30 mn pour l'anéthole cis, 35 mn pour l'anéthole trans

pour le Raman

concentration de la solution de départ : 0,5 M

volume de la solution : 10 ml

durée d'ozonation : 40 mn pour l'anéthole cis, 45 mn pour l'anéthole trans.

Les autres conditions sont pratiquement les mêmes pour les deux types de spectres :

teneur en O_3 du mélange gazeux : 1,1 à 1,2 %

débit : 10 l/h

température d'ozonation : 0°C.

Ainsi, les concentrations (évaluées d'après l'ozone consommé) des produits d'ozonation des solutions examinées en Raman sont, à peu de chose près, le double de celles des solutions examinées en infrarouge

Les spectres sont représentés dans la figure 5 et amènent les commentaires suivants :

EN INFRAROUGE

Les résultats confirment entièrement ceux de BRINER et RICCA (40) en y apportant des compléments.

Lorsqu'on compare les spectres des solutions ozonées aux spectres des oléfines avant ozonation, on note l'affaiblissement (ou même la disparition) des bandes correspondant à la double liaison, ce qui montre bien que l'ozone a réagi. Ainsi, la bande de vibration de valence C-H pour les carbures éthyléniques à 3030 cm^{-1} a pratiquement disparu. Et surtout, dans le cas du composé trans, la bande forte à 955 cm^{-1} des vibrations de déformation C-H hors du plan (caractéristique des oléfines trans) a fortement diminué d'intensité.

La figure 5 montre clairement la formation de l'aldéhyde anisique lors de l'ozonation des anétholes cis et trans. On relève en effet dans les spectres des solutions ozonées la présence des bandes suivantes appartenant en totalité ou partiellement à l'aldéhyde anisique : 2738 bande caractéristique de vibration C-H du groupe aldéhyde, 1700 cm^{-1} vibration de valence C=O du groupe aldéhyde, 1208 et 1155 cm^{-1} correspondant à des bandes de l'aldéhyde anisique.

- Les bandes vers 1600 cm^{-1} (noyau aromatique), 1300 cm^{-1} , 1260 cm^{-1} ($\text{CH}_3\text{-O-C}_{ar}$) et 1030 cm^{-1} correspondant aussi à des bandes fortes de l'aldéhyde anisique sont aussi présentes dans les spectres des solutions ozonées, mais ce composé n'est pas seul à avoir des bandes dans ces régions du spectre. L'oléfine initiale et les autres produits d'ozonation, l'ozonide en particulier, possèdent aussi dans leur molécule les groupes qui sont à l'origine des fréquences rencontrées.

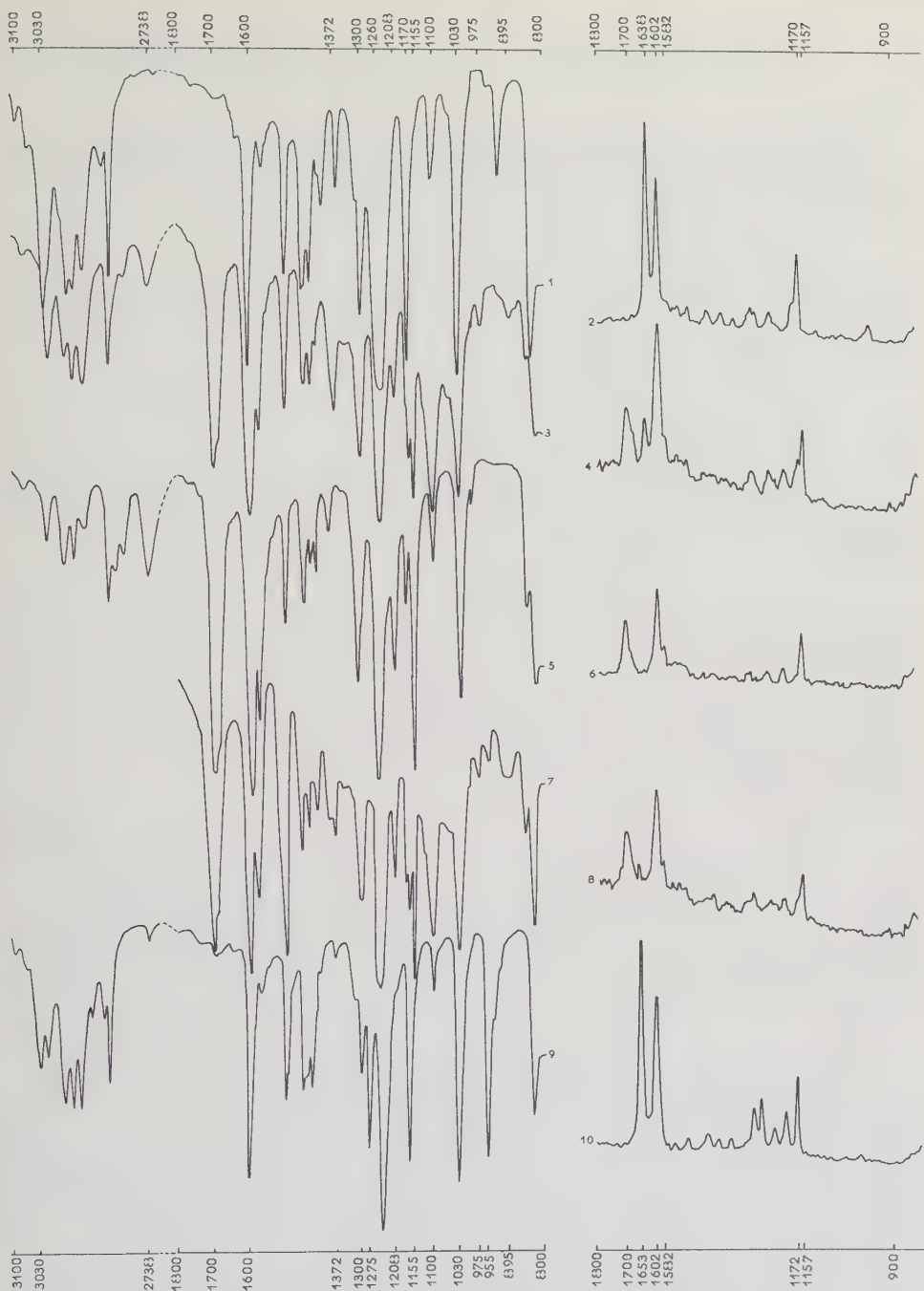


Fig. 5 - Spectres : Anéthole cis : 1 IR, 0,2 M/ CCl_4 , 2 R, 0,5 M/ CCl_4 (a : 100 et 40, f : 0,1)
 Anéthole cis, ozoné 70 % : 3 IR, 0,2 M/ CCl_4 , 4 R, 0,5 M/ CCl_4 (a : 100 et 55, f : 0,1)
 Aldéhyde anisique, 0,15 M/ CCl_4 : 5 IR, 6 R (a : 100 et 60, f : 0,1)
 Anéthole trans, ozoné 70 % : 7 IR, 0,2 M/ CCl_4 , 8 R, 0,5 M/ CCl_4 (a : 100 et 55, f : 0,1).
 Anéthole trans : 9 IR, 0,2 M/ CCl_4 , 10 R, 0,5 M/ CCl_4 (a : 100 et 40, f : 0,1)

- On notera que l'intensité de la bande carbonyle à 1700 cm^{-1} est plus forte dans la solution ozonée d'anéthole trans que dans celle d'anéthole cis.

Enfin dans les deux spectres des solutions ozonées apparaissent les bandes qui n'appartiennent ni au carbure initial, ni à l'aldéhyde anisique.

- A 1372 cm^{-1} , nous relevons une bande que nous avons observée dans les spectres des solutions ozonées et des ozonides.

- A 1100 cm^{-1} , nous notons une bande forte alors que les carbures et l'aldéhyde anisique ne possèdent à cette fréquence que des bandes très faibles. C'est cette bande que BRINER et collaborateurs (40) retiennent comme caractéristique de l'ozonide.

- Deux bandes nouvelles de faible intensité sont notées ensuite à 975 et 895 cm^{-1} .

- Enfin on remarquera que les intensités des bandes vers 1600 , 1300 et 1260 cm^{-1} , présentes aussi dans les spectres des oléfines initiales et de l'aldéhyde anisique, ne s'interprètent bien que si l'on admet qu'un autre composé, l'ozonide, donne un spectre contenant des bandes dans ces régions.

- Nous devons souligner que les quatre bandes 1372 , 1100 , 975 et 895 cm^{-1} , aux mêmes fréquences dans les spectres des solutions ozonées des deux anétholes stéréoisomères, ne peuvent qu'appartenir au même composé engendré lors de l'ozonation. Toutefois la bande forte à 1100 cm^{-1} possède une intensité plus grande dans le spectre de la solution ozonée d'anéthole cis que dans celui de l'anéthole trans ; nous en déduisons que l'ozonide se forme en quantité plus importante par ozonation de l'isomère cis.

EN RAMAN

L'étude des spectres Raman des deux anétholes stéréoisomères impose tout d'abord quelques remarques. La raie à 1000 cm^{-1} de pulsation symétrique du noyau benzénique, relevée dans les spectres du stilbène et du styrène, est ici absente car les anétholes sont des composés para-disubstitués sur le noyau. Les raies les plus significatives sont : la raie éthylénique, très forte, à 1638 cm^{-1} pour l'isomère cis, 1653 cm^{-1} pour le trans, la raie benzénique, forte, à 1602 cm^{-1} pour les deux composés et enfin une raie d'intensité moyenne à 1172 cm^{-1} pour le cis et 1170 cm^{-1} pour le trans.

De son côté, le spectre de l'aldéhyde anisique présente trois groupes de raies intéressantes : la raie carbonyle, forte, à 1700 cm^{-1} , les raies benzéniques à 1602 cm^{-1} , forte et 1582 cm^{-1} , moyenne, et les raies moyennes à 1217 et 1157 cm^{-1} .

Après ozonation, on constate dans le spectre des deux anétholes la présence de l'aldéhyde anisique par les raies 1700 , 1582 , 1217 et 1157 cm^{-1} qui apparaissent nettement. On enregistre, en outre, une forte diminution de la raie éthylénique 1638 cm^{-1} pour le cis et 1653 cm^{-1} pour le trans et des autres raies provenant de l'anéthole initial telles que 1172 cm^{-1} pour le cis, 1170 cm^{-1} pour le trans. Par contre, dans la région 1100 - 1000 cm^{-1} , où en infrarouge se manifeste la forte bande caractéristique de l'ozonide, on ne peut relever aucune raie bien que l'ozonation ait été conduite dans les conditions favorables à un accroissement de concentration en ozonide. Encore une fois nous devons conclure que la vibration se traduisant par la forte bande infrarouge est inactive en Raman.

2/ Résultats quantitatifs

Dosage de l'aldéhyde anisique.

Ce dosage ne donne d'assez grande précision qu'en utilisant la méthode spectrographique infrarouge. Les mesures ont été effectuées sur les spectres de solutions 0,2 M d'anétholes (40 ml) ozonées à 55 %. Une telle ozonation réalisée sur 8 m. moles d'anétholes cis ou trans a donc nécessité la mise en oeuvre de 4,4 m. moles d'ozone.

Le coefficient d'extinction moléculaire de la bande carbonyle de l'aldéhyde anisique, calculé à partir de la densité optique de cette bande, relevée sur le spectre infrarouge d'une solution 0,1 M, est de $\epsilon = 453$.

Pour la solution ozonée d'anéthole trans, on a : $D = 0,42$ d'où le nombre de m. moles d'aldéhyde anisique est de $\frac{0,42 \times 40}{0,017 \times 453} = 2,18$ m. moles.

Pour la solution ozonée d'anéthole cis, on trouve : $D = 0,38$, d'où $\frac{0,38 \times 40}{0,017 \times 453} = 1,975$ m. mole d'aldéhyde anisique.

Si l'on rapporte ces quantités d'aldéhyde anisique à l'ozone consommé (4,4 m. moles), on voit qu'il s'est formé $\frac{2,18 \times 100}{4,4} \# 50 \%$ d'aldéhyde anisique par ozonation de l'anéthole trans et $\frac{1,975 \times 100}{4,4} \# 45 \%$ d'aldéhyde anisique par ozonation de l'anéthole cis.

Qu'il se forme plus d'aldéhyde anisique à partir de l'isomère trans se trouve confirmé par l'examen de la bande infrarouge à 1100 cm^{-1} caractéristique de l'ozonide. On constate en effet sur les spectres que l'anéthole trans fournit moins d'ozonide (10 % environ) que son isomère cis. Mais le dosage spectrographique de l'ozonide n'a pas été tenté car la bande à 1100 cm^{-1} ne se prête pas à des mesures d'intensité.

Dosage de l'aldéhyde acétique

Le dosage chimique (cf. chapitre II) a donné les résultats suivants : aldéhyde acétique produit à partir de l'anéthole trans (solution 0,2 M ozonée à 55 %) : 0,70 m. mole; à partir de l'anéthole cis : 0,37 m. mole ; d'où les proportions de $\frac{0,7 \times 100}{4,4} = 16 \%$ de CH_3CHO à partir de l'isomère trans $\frac{0,37 \times 100}{4,4} = 8,4 \%$ de CH_3CHO à partir de l'isomère cis.

Donc si la quantité d'aldéhyde anisique produite ne varie que de 10 % d'un anéthole à l'autre, la quantité d'acétaldéhyde passe du simple au double tout en restant nettement inférieure à celle de l'aldéhyde aromatique. Ces données sont confirmées par le dosage spectrographique de l'acétaldéhyde dont la bande carbonyle ($\epsilon = 223$) est deux fois moins intense dans le cas de l'anéthole cis que dans celui du trans (cf. 40 et 67).

b) O-méthylisoeugénols cis et trans

L'ozonation des O-méthylisoeugénols stéréoisomères a été étudiée qualitativement par spectrographie infrarouge (10, 32, 34, 36, 41). Les auteurs ont montré que pour ces composés, comme dans le cas des anétholes, il y a, dès le début de l'ozonation, formation d'un aldéhyde : l'O-méthylvanilline (aldéhyde vératrique), décelée par sa bande carbonyle, et d'un ozonide, caractérisé par une bande vers 1100 cm^{-1} . Il y a aussi production d'un second aldéhyde, l'acétaldéhyde qui, volatil, se trouve entraîné par le mélange $\text{O}_2 - \text{O}_3$.

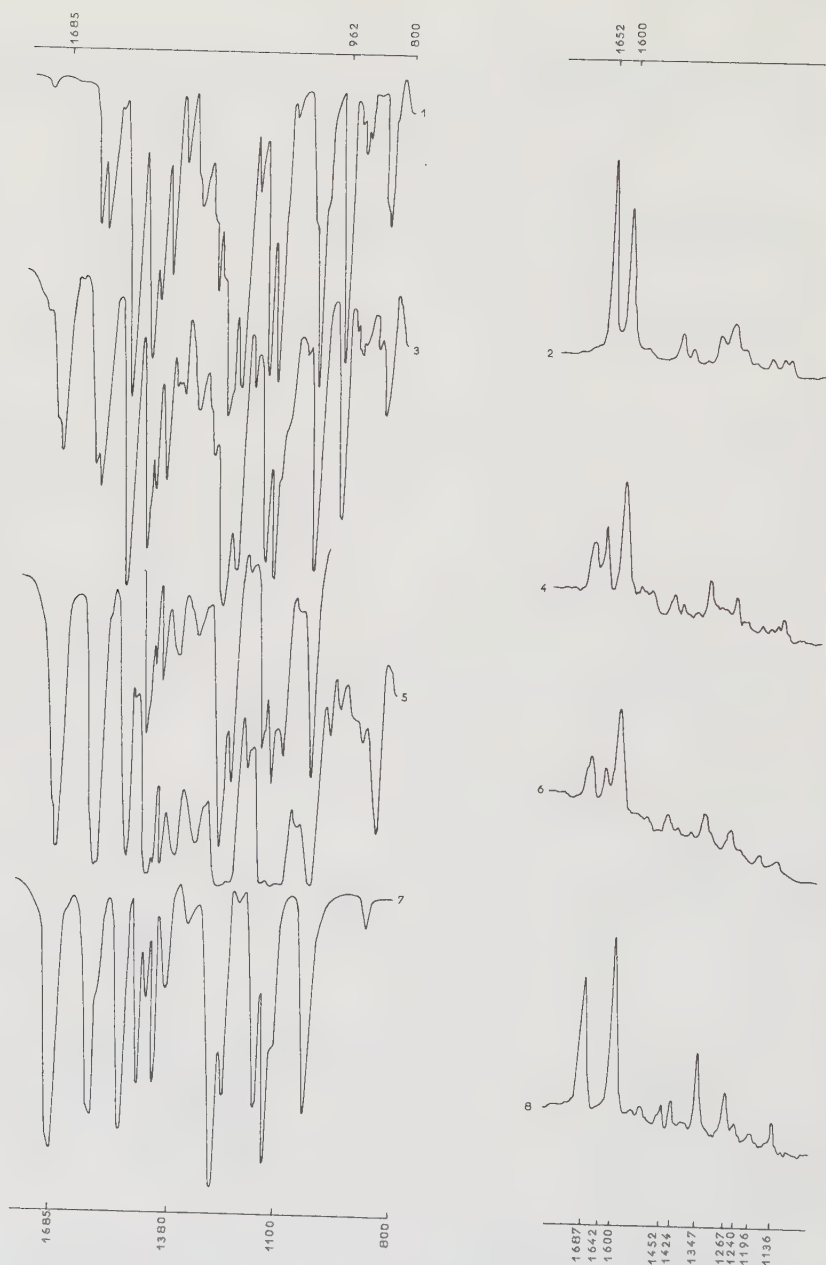


Fig. 6 - Spectres : O-méthylisoeugénol trans : 1 IR, 0,2 M/CCl₄, 2 R, M/CCl₄ (a: 10 et 35, f : 0,2)
 3 IR, 0,2 M/CCl₄, ozoné 32 %, 4 R, M/CCl₄, ozoné 57 %, (a: 25 et 70, f : 0,2)
 O-méthylisoeugénol cis, ozoné 60-70%: 5 IR, M et 0,2 M/CCl₄, 6 R, M/CCl₄, (a: 25 et 35, f: 0,2)
 Aldéhyde vératrique : 7 IR, 0,1 M/CCl₄, 8 R, M/CCl₄, (a: 25 et 70, f : 0,1).

Une étude quantitative des produits d'ozonation (41) indique que les proportions d'aldéhydes sont très fortes, en particulier celles de l'aldéhyde aromatique.

1/ Résultats spectrographiques qualitatifs

Nous avons réalisé de nombreuses expériences d'ozonation sur les O-méthylisoeugénols cis et trans, mais comme les résultats obtenus répètent ceux des anétholes nous nous limiterons à signaler les conditions d'ozonation pour les solutions dont les spectres sont présentés dans la figure 6. En particulier, pour l'O-méthylisoeugénol trans, nous avons utilisé une solution 0,2 M au degré d'ozonation 32 % pour l'infrarouge et une solution 0,3 M ozonée à 57 % pour le Raman. Dans le cas de l'isomère cis, nous donnons l'exemple d'une solution M, ozonée à 60-70 % à la fois pour l'infrarouge et le Raman.

EN INFRAROUGE

La comparaison des spectres des solutions, non ozonée et ozonée à 32 %, d'O-méthylisoeugénol trans montre une nette régression de la bande 962 cm^{-1} caractéristique de l'O-méthylisoeugénol trans. Cette bande correspondant à la vibration de déformation $-\text{CH}=\text{CH}-$ hors du plan pour une oléfine trans a exactement regagné de 30 %. En effet $D(\text{carbone ozoné})/D(\text{carbone}) = 0,57/0,82 = 0,695$. Il a donc disparu 30,5 % de carbone initial.

Par contre, trois nouvelles bandes apparaissent: d'une part à 1685 cm^{-1} , la bande carbonyle de l'aldéhyde véricatrique (relativement forte déjà), d'autre part deux bandes faibles vers 1380 et 1100 cm^{-1} (inflexion) décelant la présence de l'ozonide.

Ces trois bandes nouvelles sont beaucoup mieux marquées dans le spectre de la solution d'O-méthylisoeugénol cis, ozoné à 60-70 %, où l'on retrouve la bande carbonyle, forte, à 1685 cm^{-1} et les bandes nettes à 1380 et 1100 cm^{-1} . Toutefois nous remarquerons que la bande 1100 cm^{-1} de l'ozonide n'est pas aussi bien dégagée que dans le cas de l'anéthole par suite de chevauchement avec les bandes de l'O-méthylisoeugénol et de l'aldéhyde véricatrique.

D'autre part, en comparant les bandes carbonyles dans l'ozonation des deux stéréoisomères (ozonés au même degré), on déduit que la production de l'aldéhyde est plus forte dans le cas du trans que dans celui du cis. Réciproquement la production d'ozonide est plus forte pour le cis que pour le trans.

EN RAMAN

Dans le spectre de la solution 0,2 M d'O-méthylisoeugénol trans nous notons principalement les raies éthylénique: 1652 cm^{-1} , benzénique: 1600 cm^{-1} , très fortes, et 1298 cm^{-1} , forte. Ici encore, il n'existe pas de raie à 1000 cm^{-1} car nous avons affaire à une molécule comportant un noyau aromatique trisubstitué en position dissymétrique.

Après ozonation à 57 %, le spectre de la solution 0,3 M de cette oléfine montre que la concentration en O-méthylisoeugénol trans a fortement diminué puisque la raie éthylénique 1652 cm^{-1} est maintenant faible et que la raie 1298 cm^{-1} a disparu. Par contre, on voit apparaître les raies les plus fortes de l'aldéhyde véricatrique : la raie carbonyle 1687 cm^{-1} (*) avec épaulement

(*) Cette raie avait été déjà constatée dans le spectre Raman des produits d'ozonation de l'O-méthylisoeugénol. Elle s'était manifestée avec une intensité faible après une durée de pose de 48 heures (68, 69). Nous l'avons obtenue par enregistrement direct et aussi sur plaque photographique après pose de 2 heures

à 1698 cm^{-1} et la raie 1267 cm^{-1} . Par ailleurs, les raies 1600 et 1347 cm^{-1} , appartenant à la fois à l'aldéhyde vératrique et à l'O-méthylisoeugénol trans, sont aussi très nettes. Mais aucune raie n'apparaît vers 1100 cm^{-1} .

Après ozonation au degré 60-70 %, le spectre de la solution M d'O-méthylisoeugénol cis donne les mêmes résultats : diminution considérable de l'intensité de la raie éthylénique : 1642 cm^{-1} de l'oléfine cis initiale et apparition des raies de l'aldéhyde vératrique : $1687 + (1698)$, 1600 , 1452 et 1424 , 1347 , 1267 , 1240 , 1196 et 1136 cm^{-1} . Mais ici encore, dans la région $1100-1000\text{ cm}^{-1}$, aucune raie nouvelle ne s'est nettement manifestée. Pourtant la concentration en ozonide est plus forte que précédemment parce que l'O-méthylisoeugénol cis fournit plus d'ozonide que le trans et que la concentration de la solution est passée de $0,3\text{ M}$ à M .

2/ Résultats quantitatifs

Dosage spectrographique de l'aldéhyde vératrique.

Il a été réalisé sur des solutions $0,2\text{ M}$ d'O-méthylisoeugénols cis et trans (40 ml) ozonées au degré 36 % environ à la température de $22-25^\circ$.

Le coefficient d'extinction de la bande carbonyle de l'aldéhyde vératrique, $\epsilon = 376$, a été obtenu à partir du spectre d'une solution $0,1\text{ M}$ de cet aldéhyde.

Les résultats obtenus sont les suivants :

O - méthylisoeugénol	O ₃ consommé	D	Ald. vérat.	Ald. verat./O ₃ %
trans	2,9 m. moles	0,41	2,56 m. moles	88 %
cis	2,9 m. moles	0,29	1,80 m. mole	62 %

Donc l'ozonation des O-méthylisoeugénols conduit à de fortes proportions d'aldéhyde vératrique mais comme nous l'avions remarqué pour les anétholes, l'oléfine trans donne plus d'aldéhyde aromatique que l'isomère cis.

Dosage de l'aldéhyde acétique

Le dosage chimique apporte les données suivantes :

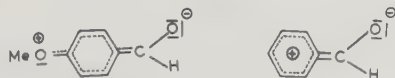
O-méthylisoeugénol	O ₃ consommé	Acétaldéhyde	Acét./O ₃ %
trans	2,9 m. moles	1,13 m. mole	39 %
cis	2,9 m. moles	0,30 m. mole	10 %

Les résultats obtenus sur les anétholes se trouvent ici amplifiés, l'O-méthylisoeugénol trans donnant 4 fois plus d'acétaldéhyde que le cis.

II - DISCUSSION

En passant du styrène aux anétholes et aux O-méthylisoeugénols, on observe deux différences fondamentales dans le résultat de l'ozonation. D'une part, les proportions d'aldéhyde aromatique et d'aldéhyde aliphatique sont fort différentes, d'autre part l'aldéhyde aromatique se forme en quantité beaucoup plus importante. Il nous restera dans le chapitre VI à envisager si le pre-

mier phénomène, la différence de proportions des deux aldéhydes d'ozonolyse, peut s'expliquer. Il faut toutefois souligner qu'ici nous avons production d'acétaldéhyde alors que l'ozonation du styrène donne naissance à du formaldéhyde. Qu'il y ait formation d'une plus grande quantité d'aldéhyde aromatique à partir des anétholes et des O-méthylisoeugénols peut se concevoir aisément en étudiant la structure de l'oléfine de départ et de l'aldéhyde aromatique formé. On sait en effet que les composés stabilisés par conjugaison sont obtenus plus facilement. Ainsi on peut s'expliquer qu'il se forme davantage d'aldéhyde anisique, plus conjugué, que d'aldéhyde benzoïque.



Les mêmes résultats sont d'ailleurs enregistrés sur d'autres oléfines de structure analogue. C'est ainsi que les isosafroles (38) et les isoeugénols (70) donnent par ozonation une forte proportion d'aldéhyde aromatique correspondant.

Cette remarque est encore valable pour expliquer qu'il se forme plus d'aldéhyde vératrique à partir des O-méthylisoeugénols qu'il ne se forme d'aldéhyde anisique à partir des anétholes. On observe d'ailleurs simultanément, en considérant l'intensité de la bande caractéristique, que la quantité d'ozonide évolue en sens contraire bien que nous ne puissions chiffrer cette différence ne disposant pas des ozonides purs.

Enfin l'étude de ces oléfines nous permet d'effectuer une comparaison entre les résultats de l'ozonation de deux stéréoisomères géométriques. Dans les deux cas envisagés, comme dans celui des isosafroles (38), l'isomère cis fournit moins d'aldéhydes et plus d'ozonide que l'isomère trans. Par contre, les isoeugénols (70) donnent des résultats plus difficilement interprétables, les bandes d'absorption infrarouge de l'ozonide ne se détachent pas assez nettement ; on observe ici une proportion inversée des deux aldéhydes : l'isoeugénol trans fournit moins d'aldéhyde aromatique (vanilline) mais plus d'acétaldéhyde que le cis. Nous reviendrons sur ce point au chapitre VI.

Il nous restera à confronter ces faits avec la théorie proposée par CRIEGEE, mais dès maintenant, il est bien prouvé que les aldéhydes ne peuvent provenir d'une scission des ozonides et cela pour deux raisons :

1/ les ozonides sont stables dans les conditions utilisées, la constance des spectres infrarouges des solutions ozonées en est la preuve,

2/ la scission de l'ozonide ne donnerait pas deux aldéhydes, mais un aldéhyde et un acide.

C/ OZONATION DE L'ESTRAGOLE ET DE L'O-METHYLEUGENOL

L'estragole et l'O-méthyleugénol, de structure dissymétrique, doivent nous permettre d'effectuer de nouvelles comparaisons, d'une part avec leurs isomères de position, respectivement les anétholes et les O-méthylisoeugénols, d'autre part avec le styrène, oléfine à double liaison terminale comme ces deux composés.

I - RESULTATS EXPERIMENTAUX

a) Estragole

Une première étude de l'ozonation de l'estragole (71) a montré que les produits d'ozonation de cette oléfine n'étaient pas très stables et qu'il se formait au cours de la réaction des quantités appréciables de trioxyméthylène. Dans un travail plus récent (44), utilisant la spectrographie infrarouge, il a été possible de mettre en évidence la formation d'un ozonide et de deux aldéhydes d'ozonolyse : le formol et l'aldéhyde paraméthoxyphénylacétique.

1/ Résultats spectrographiques qualitatifs.

Différents essais préliminaires nous ayant montré que les spectres Raman des solutions ozonées et non ozonées d'estragole étaient peu intenses, nous avons opéré sur des solutions M, donc relativement concentrées. Ces solutions ont été ozonées aux degrés 30 et 60 %.

Nous avons vérifié tout particulièrement dans le cas de l'estragole que les solutions ozonées avaient une stabilité suffisante pour ne présenter aucun changement avec le temps (une semaine) et avec l'exposition aux radiations de la source Raman.

EN INFRAROUGE (fig. 7)

Après ozonation au degré 60 %, on remarque les changements suivants :

- les bandes caractéristiques de l'oléfine initiale ont considérablement diminué d'intensité. Ainsi dans la région des vibrations de valence C-H, les bandes 3090 et 2990 cm^{-1} caractéristiques du groupement vinyle ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) ne se retrouvent que comme inflexions. La bande éthylénique à 1640 cm^{-1} est fortement affaiblie. Il en est de même pour les bandes de déformation 987 cm^{-1} ($=\text{CH}-$ hors du plan) et 908 cm^{-1} ($=\text{CH}_2$ hors du plan). Toutefois, en ce qui concerne la première elle disparaît sous les bandes des produits d'ozonation comme nous le verrons plus loin.

- Apparaissent, par contre, les bandes fortes de l'aldéhyde paraméthoxyphénylacétique (un spectre de ce composé est donné dans la référence (44)). Cela est évident pour la raie carbonyle de l'aldéhyde à 1730 cm^{-1} , les trois autres bandes fortes de l'aldéhyde 1510 (noyau aromatique), 1250 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}-$) et 1050 cm^{-1} ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}-$) coïncident avec les bandes correspondantes du carbure et des autres produits d'ozonation.

- En outre, deux nouvelles bandes se manifestent caractérisant l'ozonide formé : 1370, (m) et surtout 1097 cm^{-1} (F). La présence de cette bande forte d'une part, la faible intensité de la bande carbonyle de l'aldéhyde d'autre part, laissent supposer que l'ozonation conduit à des quantités relativement grandes d'ozonide. On remarquera toutefois, en prenant comme référence pour le carbure en excès la bande 908 cm^{-1} , pour l'aldéhyde la bande 1730 cm^{-1} , que les bandes 1610, 1510, 1300, 1240, 1172, 1035 et 980 cm^{-1} appartiennent forcément à l'ozonide (ou à d'autres produits d'ozonation) ce qui se conçoit bien puisqu'elles proviennent des vibrations du radical $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4-$ présent dans tous ces composés.

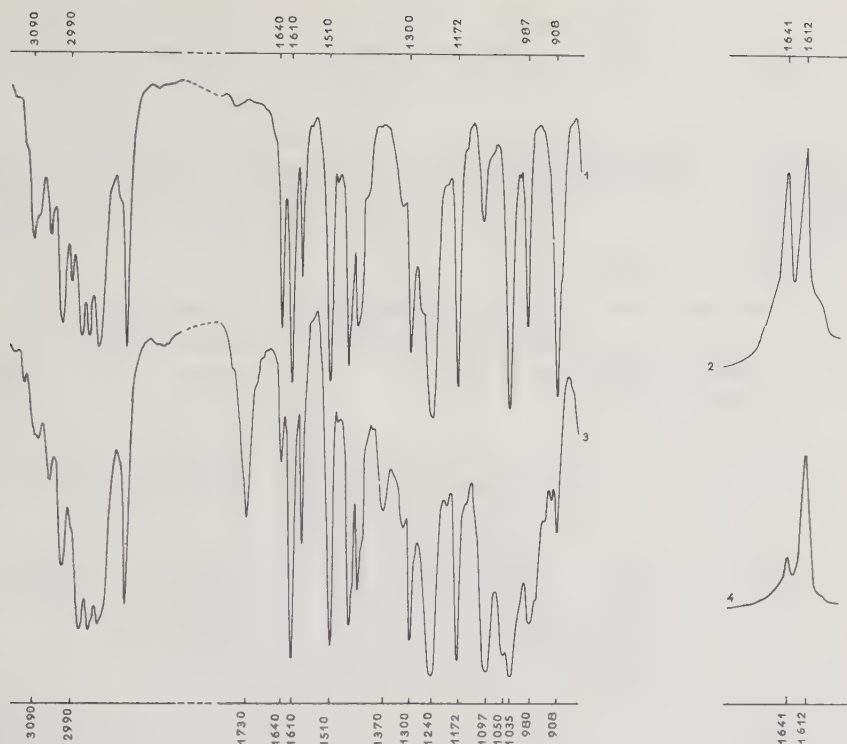


Fig. 7 - Spectres : Estragole, M/CCl₄ : 1 IR, 2 R (a : 25 et 60, f : 0,2)
Estragole M/CCl₄, ozoné 60 % : 3 IR, 4 R (a : 25 et 60 f : 0,2)

EN RAMAN (fig. 7)

Bien qu'opérant sur une solution M, le spectre Raman de la solution non ozonée est très peu intense, phénomène sur lequel nous reviendrons dans la discussion. Les raies les plus fortes sont la raie benzénique à 1612 cm^{-1} et la raie éthylénique à 1641 cm^{-1} présentant à peu près la même intensité.

Après ozonation au degré 30 %, la seule observation que l'on puisse faire est la nette diminution d'intensité de la raie à 1641 cm^{-1} , les autres raies n'étant ni déplacées en position, ni fortement modifiées en intensité.

Le spectre de la solution ozonée à 60 % montre un affaiblissement encore plus important de l'intensité de la raie éthylénique, pendant que celle de l'ensemble des autres raies n'a que légèrement diminué. Nous ne pouvons par ailleurs relever la présence vers 1100 cm^{-1} d'une raie décelant l'ozonide bien que celui-ci soit présent sous une concentration relativement forte. Ce ré-

sultat n'est toutefois pas inattendu, puisque nous avons jusqu'à présent vérifié l'inactivité en Raman de la vibration "ozonique". Par contre, il est assez surprenant de ne pas trouver la raie carbonyle de l'aldéhyde paraméthoxyphénylacétique.

Donc, la spectrographie Raman ne nous permet pas de mettre en évidence les produits d'ozonation de l'estragole ; nous ne pouvons suivre la marche de la réaction que par la disparition progressive de la raie éthylénique de l'oléfine initiale.

2/ Résultats quantitatifs

Ils sont conformes aux données précédemment obtenues (44).

Le dosage spectrographique de l'aldéhyde paraméthoxyphénylacétique ($\epsilon = 347$) conduit pour l'ozonation de 20 ml d'estragole, 0,5 M, au degré 60 %, aux résultats suivants :

O ₃ consommé	D ald. arom.	Ald. arom.	Ald. arom./O ₃ %
6,2 m. moles	0,26	0,88 m. mole	14 %

Le dosage chimique du formol formé dans la même réaction a donné :

O ₃ consommé	Formol	Formol/O ₃ %
6,2 m. moles	1,67 m. mole	27 %

Contrairement à l'ozonation des anétholes, où les proportions d'aldéhyde aliphatique étaient faibles par rapport à celles d'aldéhyde aromatique, nous trouvons ici deux fois plus de formol que d'aldéhyde paraméthoxyphénylacétique. La production de formol est aussi beaucoup plus grande (le double) dans le cas de l'estragole que dans celui du styrène, tandis que la production d'aldéhyde aromatique est du même ordre (15,3 % de benzaldéhyde contre 14 % d'aldéhyde paraméthoxyphénylacétique).

b) O-méthyleugénol

L'ozonation de l'O-méthyleugénol ne peut nous conduire à des résultats aussi nets car nous ne disposons pas des spectres des produits qui prennent naissance par ozonolyse (41). Son étude se justifie toutefois ; un second exemple d'oléfine à double liaison terminale non conjuguée peut nous permettre de contrôler les résultats précédemment obtenus sur l'estragole.

1/ Résultats spectrographiques qualitatifs (fig. 8)

EN INFRAROUGE

En comparant les spectres des solutions non ozonée et ozonée à 60-70 % d'O-méthyleugénol, on note que les bandes caractéristiques du groupement vinyile ont été modifiées. Tandis que les bandes 3085 et 2985 cm^{-1} des vibrations de valence C-H ont pratiquement disparu, la bande éthylénique 1635 cm^{-1} et les bandes des vibrations de déformation 985 et 907 cm^{-1} ont fortement diminué.

L'aldéhyde aromatique formé par ozonolyse (aldéhyde diméthoxy-3,4 phénylacétique) présente sa bande carbonyle à 1728 cm^{-1} dont l'intensité moyenne indique une formation peu abondante de ce composé.

L'ozonide enfin se manifeste par les deux bandes à 1367 (m) et 1093 (F) cm^{-1} . Il est évident que, dans le spectre de la solution ozonée, cet ozonide participe aussi aux bandes 1602 , 1587 , 1507 , 1327 , 1257 , 1232 , 1150 , 1133 , 1025 , 967 et 842 cm^{-1} , aucune d'elles ne pouvant appartenir seulement à l'O-méthyleugénol (bande 907 cm^{-1} prise comme référence) encore présent dans la solution ou à l'aldéhyde aromatique (bande 1728 cm^{-1} prise comme référence).

Il faut donc conclure que l'ozonation de l'O-méthyleugénol, comme celle de l'estragole, donne peu d'aldéhyde aromatique et beaucoup d'ozonide.

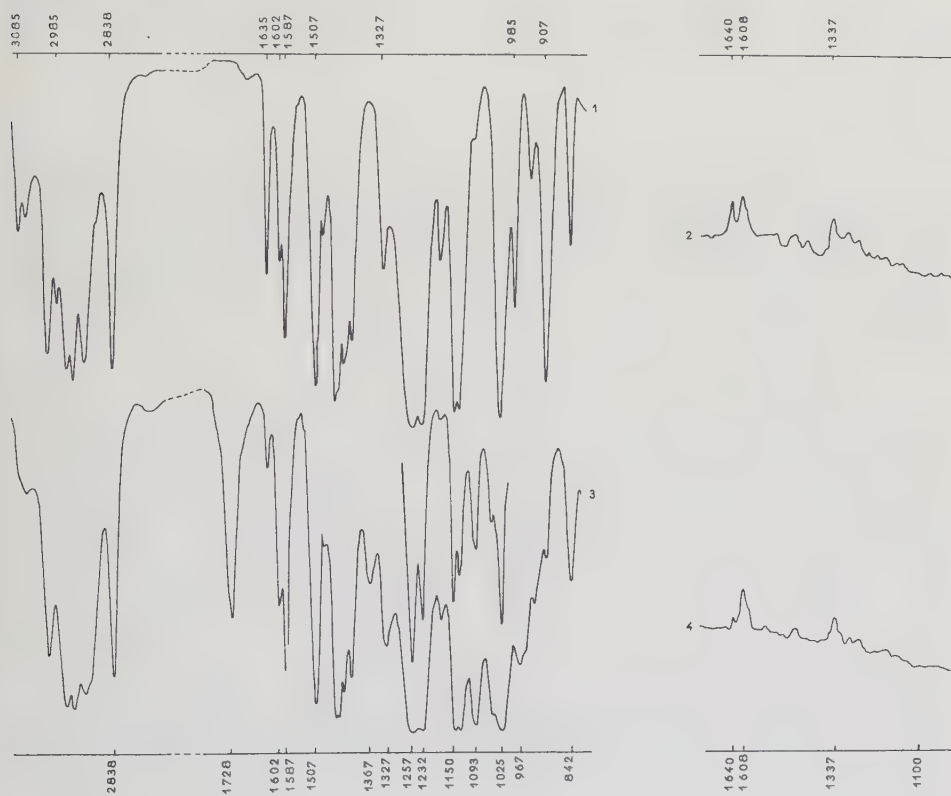


Fig. 8 - Spectres: O-méthyleugénol, M/CCl_4 : 1 IR, 2 R (a: 25 et 35, f: 0,2)
O-méthyleugénol, M/CCl_4 , ozoné 60-70 % : 3 IR, 4 R (a: 25 et 35, f: 0,2)

Avant ozonation, on relève dans le spectre de la solution M trois raies relativement fortes à 1337, 1608 (benzénique) et 1640 (éthylénique) cm^{-1} , mais ici encore l'ensemble du spectre est peu intense.

Après ozonation au degré 60-70 % le seul changement qui apparaît est la diminution d'intensité de la raie éthylénique à 1640 cm^{-1} , montrant que l'oléfine a réagi avec l'ozone. Il nous a été impossible de mettre en évidence aussi bien la raie carbonyle de l'aldéhyde aromatique produit, qu'une raie dans la région 1000-1100 pouvant appartenir à l'ozonide. Les résultats sont donc en tout comparables à ceux de l'estragole.

2/ Résultats quantitatifs.

Le formol engendré au cours de la réaction a été dosé. Une ozonation de l'O-méthyleugénol ayant consommé 2,9 m. moles d'ozone a donné 0,52 m. mole de formol, c'est-à-dire 18 % de formol par rapport à O_3 .

II- DISCUSSION

1/ On notera tout d'abord que par comparaison avec leurs isomères de position de la double liaison, ces oléfines donnent beaucoup plus d'ozonide et moins d'aldéhydes. De plus, la proportion des deux aldéhydes est inversée : alors qu'anétholes et O-méthylisoeugénols donnaient de façon prépondérante l'aldéhyde aromatique, l'estragole et l'O-méthyleugénol donnent plus de formol. Ce résultat est conforme aux prévisions car l'aldéhyde aromatique qui prend ici naissance n'est pas conjugué ; il n'y a donc pas stabilisation par résonance ce qui entraîne une formation plus difficile.

2/ Après l'exposé des résultats obtenus sur l'estragole et l'O-méthylisoeugénol la question se pose de savoir pourquoi la spectrographie Raman ne permet pas d'étudier l'ozonation de ces oléfines. Pourquoi, par exemple, ne peut-on déceler dans le spectre Raman de la solution ozonée d'estragole la raie carbonyle de l'aldéhyde p-méthoxyphénylacétique alors que dans l'ozonation du styrène nous avons vu apparaître la raie Raman carbonyle de l'aldéhyde benzoïque ? La spectrographie infrarouge a pourtant montré que ces deux aldéhydes se formaient dans des proportions presque identiques.

Etudiant le problème de cette carence de l'effet Raman, nous avons fait les observations suivantes qui portent à la fois sur les oléfines elles-mêmes et sur les aldéhydes aromatiques produits dans leur ozonation. Lorsqu'on prend, dans les mêmes conditions, les spectres Raman de l'estragole et de son isomère de position l'anéthole (cis ou trans), on remarque que les raies de ce dernier sont toutes plus intenses et que certaines d'entre elles ont même une intensité particulièrement exaltée. C'est ainsi que la raie éthylénique 1631 cm^{-1} de l'anéthole cis ou 1653 cm^{-1} de l'anéthole trans sont au moins dix fois plus fortes que la raie correspondante de l'estragole à 1641 cm^{-1} . De même, la raie benzénique des anétholes (1602 cm^{-1}), est beaucoup plus intense que celle de l'estragole à 1612 cm^{-1} . Cette différence importante qui ne peut provenir que d'une différence de structure est liée au phénomène de conjugaison : la double liaison éthylénique étant conjuguée avec le noyau aromatique dans les anétholes, non conjuguée dans l'estragole.

La conjugaison a pour effet d'exalter tout le spectre Raman et particulièrement d'agir sur les raies des vibrations des groupes conjugués : raies

éthylénique et benzénique pour l'ensemble $\phi-C=C<$, raies carbonyle et éthylénique pour le système $>C=C-C=O$. Dans le cas de ces dernières raies, la conjugaison provoque un déplacement de fréquence et une exaltation considérable de l'intensité. Cet effet de la conjugaison sur le spectre Raman a déjà été observé (72).

Nous nous sommes attachés à étudier ce phénomène en considérant quatre couples de molécules.

1er couple : anéthole et estragole

Dans la figure 9 sont superposés le spectre Raman de l'anéthole trans et celui de l'estragole amplifié dix fois plus. Cette confrontation donne une

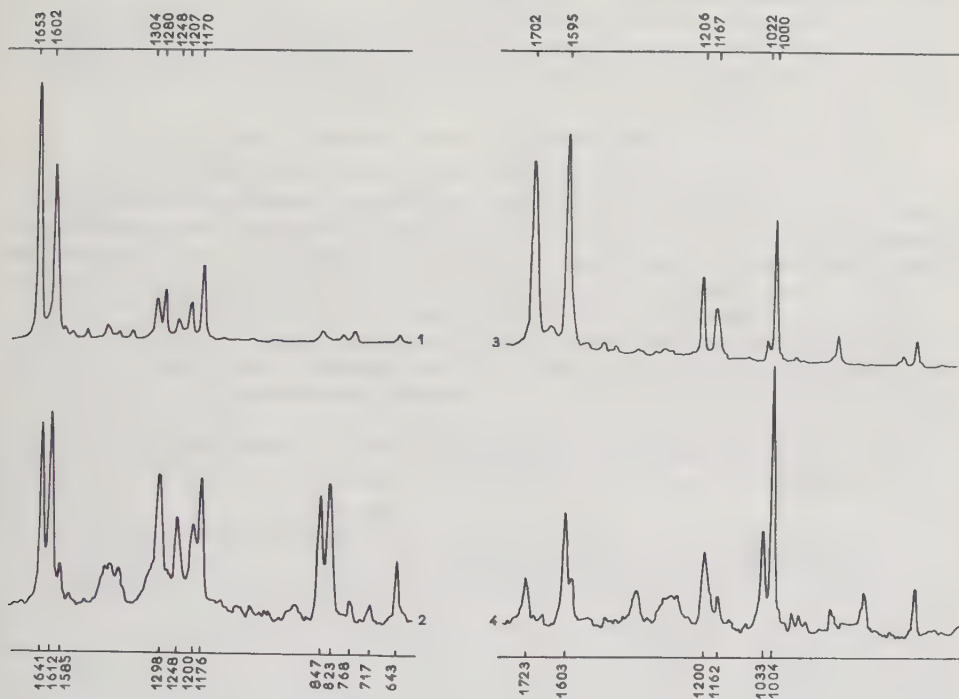


Fig. 9 - Spectres Raman : 1 Anéthole-trans, pur (a : 10 et 35, f : 0,1)
 2 Estragole, pur, (a : 100 et 35, f : 0,1)
 3 Benzaldéhyde, pur, (a : 25 et 25, f : 0,1)
 4 Aldéhyde phénylacétique, pur, (a : 25 et 50, f : 0,1)

idée de l'exaltation d'intensité apportée par la présence dans la molécule d'anéthole trans de deux groupes conjugués. Malgré son amplification dix fois plus grande, l'ensemble des raies comprises entre 1000 et 1500 cm⁻¹ dans le spectre de l'estragole n'apparaît que deux à trois fois plus intenses que les raies de la partie correspondante du spectre de l'anéthole. Mais cette différence d'amplification permet tout juste à la raie benzénique 1612 cm⁻¹ de l'estragole de rattraper en intensité sa correspondante dans l'anéthole (1602 cm⁻¹) et, malgré elle, la raie éthylénique (1641 cm⁻¹) de l'estragole reste plus faible que celle de l'anéthole trans (1653 cm⁻¹).

2ème couple: *O*-méthylisoeugénol et *O*-méthyleugénol

Les spectres des solutions M de ces deux oléfines sont donnés : le premier dans la figure 6, spectre 2, le second dans la figure 8, spectre 2, ce dernier étant pris avec une amplification trois fois plus forte environ que le premier. Malgré cela, il apparaît nettement que l'intensité générale de ce dernier spectre est beaucoup plus faible.

3ème couple : aldéhydes benzoïque et phénylacétique

La figure 9 donne les spectres Raman de ces deux composés, l'amplification étant deux fois plus forte pour l'aldéhyde phénylacétique. On constate nettement que la raie vers 1000 cm^{-1} est en valeur absolue plus intense dans le spectre de l'aldéhyde benzoïque. Mais ce sont surtout les raies correspondant aux vibrations des groupes conjugués qui présentent une différence d'intensité plus accusée : raie benzénique vers 1600 cm^{-1} et raie carbonyle dans la région 1700 cm^{-1} .

Un 4ème couple : styrène-allylbenzène a été aussi étudié.

Dans une deuxième série d'expériences, nous avons repris les spectres Raman des deux composés du même couple dans les mêmes conditions d'amplification du système enregistreur et d'ouverture de fente. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau groupant les intensités des raies caractéristiques des groupes conjugués : raies éthylénique et benzénique pour les carbures, raies carbonyle et benzénique pour les aldéhydes. A ces données, il nous a paru bon, comme l'ont fait HARRAND et MARTIN (72), de joindre les intensités de la raie vers 1000 cm^{-1} de pulsation symétrique du noyau aromatique dans les cas où celle-ci est présente dans le spectre.

TABLEAU DES INTENSITES DES RAIES RAMAN

Composés	Intensités		
	Raie C=C ou C=O	Raie benzénique	Raie vers 1000 cm^{-1}
Anéthole trans	85	57	
Estragole	5	6,4	
Rapport d'intensité	17	8,9	
<i>O</i> -méthylisoeugénol (M/ CCl_4)	64	47	
<i>O</i> -méthyleugénol (M/ CCl_4)	4,8	5,2	
Rapport d'intensité	13,3	9	
Aldéhyde benzoïque	62	72	47
Aldéhyde phénylacétique	4	12	28
Rapport d'intensité	15,5	6	1,68
Styrène	91 74,3*	64 50,3*	37 35,2*
Allylbenzène	6,4 3,6*	5,6 2,5*	14,6 10,6*
Rapport d'intensité	14,2	11,4	2,5

* Valeurs données dans la référence (72)

Des rapports d'intensité donnés dans le tableau, il ressort nettement que si le phénomène de conjugaison exalte légèrement l'ensemble du spectre (cf. raie vers 1000 cm^{-1}), il a beaucoup plus d'effet sur les raies propres aux groupes qui participent à la conjugaison. On remarquera, en outre, que la raie éthylénique ou carbonyle est plus exaltée encore que la raie benzénique, ce qui peut se concevoir si l'on considère que la délocalisation des électrons π d'une double liaison est plus grande que celle des doublets π du noyau aromatique.

On constate aussi pour le couple styrène-allylbenzène que nos valeurs sont différentes de celles de HARRAND et MARTIN (72) sans que cela mette en cause la réalité du phénomène d'exaltation. Les différences observées tiennent essentiellement à la méthode de mesure utilisée. Les auteurs précédents prennent les spectres sur plaque photographique et mesurent l'intensité des raies par comparaison avec une raie de diffusion Rayleigh prise comme étalon. Notre méthode d'enregistrement direct des spectres des deux composés pris dans les mêmes conditions présente trois avantages :

1/ Elle élimine le facteur plaque photographique qui est souvent une source d'erreur.

2/ Elle évite l'utilisation d'une raie étalon, ce qui augmente la précision. On calcule directement le rapport d'intensité entre deux raies correspondantes au lieu de comparer au préalable chacune d'elles à une raie étalon.

3/ On réalise enfin un gain de temps appréciable.

Il importe enfin de signaler que les valeurs d'intensité ont été calculées d'après la hauteur des raies et non d'après leur surface (cf. ch. II) ce qui n'introduit que des différences minimales. En outre, ces valeurs représentent des moyennes obtenues en réalisant de nombreux spectres dont la reproductibilité a été excellente. Il n'en reste pas moins que les chiffres donnés sont entachés d'erreur mais cela n'enlève rien aux conclusions auxquelles nous sommes parvenus.

Les études précédentes nous expliquent pourquoi la spectrographie Raman ne nous a pas permis, dans certains cas, de mettre en évidence les produits d'ozonation.

Lorsqu'un composé possède deux groupes conjugués, l'exaltation de l'intensité des raies Raman caractéristiques de ces groupes le rend décelable même si sa concentration est faible. Par contre, il devient pratiquement impossible (avec notre appareillage) de mettre en évidence un composé non conjugué se trouvant à faible concentration.

Cela explique fort bien que la spectrographie Raman nous ait permis d'étudier l'ozonation du stilbène, du styrène, des anétoles et des O-méthylisoeugénols car aussi bien ces oléfines que les aldéhydes engendrés par ozonolyse : aldéhydes benzoïque, anisique et vératrique sont tous des composés conjugués. Par contre, rien d'étonnant non plus (vu l'intensité faible de l'effet Raman) que les molécules non conjuguées étudiées en solution ne donnent que peu ou pas de raies Raman : c'est le cas de l'estragole et de l'O-méthyleugénol comme des aldéhydes d'ozonolyse : aldéhydes p. méthoxyphénylacétique et diméthoxy-3,4 phénylacétique.

Le même phénomène explique les difficultés que nous avons rencontrées dans l'étude de l'ozonation du fumarate et du cinnamate d'éthyle. Ces esters donnent un spectre Raman assez intense alors que les ozonides correspondants,

composés dans lesquels la conjugaison a disparu, ne peuvent fournir que des raies très faibles comparativement.

L'étude de l'ozonation de l'oléate d'éthyle a été rendue impossible pour cette même raison. L'oléate d'éthyle n'étant pas un composé conjugué, tous les essais réalisés sur une solution 0,1 M n'ont donné aucun spectre Raman valable, les raies ne sortant pas d'un fond continu pourtant faible. Dans ce cas la même solution ozonée ne pouvait nous donner (et ne nous a pas donné) de spectre Raman.

Nous touchons donc ici une limite dans les possibilités de la spectrographie Raman.

CHAPITRE VI

CONFRONTATION DES RÉSULTATS AVEC LE MÉCANISME PROPOSÉ POUR L'OZONOLYSE

A - INSUFFISANCE DU MÉCANISME DE CRIEGEE

Le mécanisme proposé par CRIEGEE pour l'ozonolyse rend-il compte de tous les résultats apportés par l'utilisation de la méthode spectrographique? A cette question qui doit maintenant être abordée nous apporterons des réponses différentes selon la nature de l'oléfine soumise à l'ozonation. Nous devons en effet distinguer trois cas.

I - L'OZONATION NE DONNE PRATIQUEMENT QUE L'OZONIDE

C'est le cas des fumarate, cinnamate et oléate d'éthyle. Bien que l'ozonation de ces esters oléfiniques conduise aussi à de très faibles quantités de composés carbonylés, on peut considérer que seule est à expliquer la formation d'ozonide.

Ici, le mécanisme de CRIEGEE, appuyé par les différentes preuves chimiques données au chapitre I, ne peut être mis en cause, et la spectrographie apporte une preuve supplémentaire de la stabilité des ozonides. Nous avons vu en effet que la scission de l'ozonide ne se produisait normalement pas tant qu'on n'atteint pas la surozonation et qu'on ne veut pas conserver indéfiniment les produits d'ozonation. En accord avec la théorie de CRIEGEE, nous mettons en évidence que l'ozonide ne se scinde pas en produits carbonylés donc qu'il n'est pas le précurseur de ces composés.

II - L'OZONATION NE DONNE PAS D'OZONIDE

Nous n'avons pas eu, pour notre part, à envisager un cas semblable car la littérature (37) donne un exemple d'étude spectrographique d'une oléfine ne conduisant pas à l'ozonide : le tétraphényléthylène. Pour ce composé, la théorie de CRIEGEE prévoit qualitativement le résultat : l'ozonide primaire se scinde en benzophénone et zwitterion. La benzophénone, peu réactive, ne s'additionne pas au zwitterion qui se polymérise en donnant des peroxydes. Au peroxyde sous forme monomère nous donnerons avec HUISGEN (73) le nom d'oxyde de carbonyle et nous simplifierons l'exposé en disant que l'ozonation du tétraphényléthylène ne fournit que de la benzophénone et l'oxyde de carbonyle correspondant.



Toujours qualitativement, l'étude spectrographique (37) confirme pleinement la théorie de CRIEGEE. Par contre, quantitativement les résultats expérimentaux sont en désaccord avec la théorie. En effet, celle-ci prévoit la formation en quantité égale de benzophénone et d'oxyde de carbonyle. Or, dans toutes les expériences réalisées par BRINER et FLISZAR (37) les pourcentages des deux composés sont nettement différents et toujours en faveur de la benzophénone.

Considérons dans les détails l'une de ces expériences portant sur l'ozonation au degré 44 % du tétraphényléthylène 0,09 M dans CCl_4 .

O ₃ cons.	$\phi_2 C = C\phi_2$ cons.	$\phi_2 CO$ formée	$\phi_2 CO_2$ formé *
1,60 m. mole	1,50 m. mole	2,12 m. moles	0,92 m. mole

De ces résultats, il faut déduire que sur les 2,12 m. moles de benzophénone formée, 0,92 m. mole provient de la rupture de l'ozonide primaire en cétone et oxyde de carbonyle. Mais il reste encore à interpréter la formation de 2,12 - 0,92 = 1,20 m. mole de cétone. Le calcul précédent peut être exprimé en d'autres termes si l'on considère le sort de l'oléfine : sur 1,5 m. mole de tétraphényléthylène soumis à l'ozonation, il y a eu transformation de 0,92 m. mole en 0,92 m. mole de $\phi_2 CO$ et 0,92 m. mole de $\phi_2 CO_2$. Le reste du carbure, c'est-à-dire 1,5 - 0,92 = 0,58 m. mole a dû fournir $0,58 \times 2 = 1,16$ m. mole de $\phi_2 CO$ supplémentaire, valeur qui cadre bien avec le précédent calcul.

Donc, plus d'un tiers du carbure s'est transformé en benzophénone selon un mécanisme dont la théorie de CRIEGEE ne rend pas compte.

III - L'OZONATION DONNE A LA FOIS DE L'OZONIDE ET DES COMPOSES CARBONYLES

Se comporte ainsi la majorité des composés que nous avons étudiés. Pour avoir une présentation plus commode des résultats enregistrés, nous avons rassemblé les données dans le tableau (p. 85). On y trouve rapportés à l'ozone consommé les pourcentages d'ozonide et d'aldéhydes d'ozonolyse formés au cours de la réaction. La présentation de ce tableau demande quelques commentaires. Tout d'abord, il faut bien attirer l'attention sur le fait que les pourcentages indiqués ne peuvent que donner une indication sur la marche de la réaction car, pour être complet, il faudrait pour chaque produit donner le pourcentage par rapport à l'ozone consommé et le pourcentage par rapport au carbure consommé. On sait en effet que lorsqu'il a été possible de doser à la fois l'ozone et l'oléfine consommés on observe qu'il n'y a pas correspondance entre les quantités d'ozone et d'oléfine (cf. exemples du tétraphényléthylène, du stilbène...).

(*) La quantité d'oxyde de carbonyle résulte du dosage de l'oxygène actif par la méthode indiquée au chapitre II.

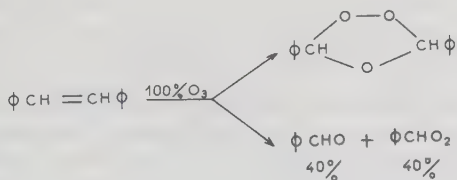
Or, si la quantité d'ozone consommé peut être connue dans tous les cas avec une bonne précision, il n'en est pas de même de la quantité de carbone consommé. Celle-ci ne peut se déduire que par une mesure quantitative de l'absorption infrarouge pour une bande déterminée, mesure qu'il est souvent très difficile de réaliser sinon en acceptant une erreur très grande rendant les calculs illusoires.

Une deuxième remarque porte sur les quantités d'ozonide formé. Exception faite pour l'ozonation du stilbène, il n'a pas été possible de doser l'ozonide dans les produits d'ozonation. En effet, la méthode la plus appropriée (la méthode spectrographique) n'a pu être utilisée car nous ne disposions pas du spectre de l'ozonide pur. On ne peut donc que donner une appréciation en se basant sur l'intensité de la raie vers 1100 cm^{-1} caractéristique des ozonides. Par contre les pourcentages des aldéhydes aromatique et aliphatique sont connus avec une bonne précision (cf. chapitre II). Nous noterons enfin que nous avons inclus dans le tableau certains résultats donnés dans la littérature : ozonation de l'eugénol, des isoeugénols et des isosafroles.

Après ces remarques préliminaires, il importe de souligner que le résultat fondamental qui se dégage de l'ensemble des données est le suivant : les oléfines qui par ozonation donnent une quantité importante d'ozonide fournissent peu d'aldéhydes et réciproquement. Il est donc évident qu'il y a une liaison étroite entre la formation des différents produits d'ozonation. A priori, ce résultat paraît confirmer la théorie de CRIEGEE, mais il est nécessaire d'étudier plus en détail les cas particuliers avant de se prononcer.

a) Cas du stilbène

Dans l'ozonation du stilbène, il importe de savoir comment sont consommés à la fois l'ozone et l'oléfine. D'après le tableau, il se forme, par rapport à l'ozone consommé, 65 % d'ozonide et 42 % d'aldéhyde benzoïque. En tenant compte d'une erreur sur les pourcentages, on pourrait penser que la réaction se déroule selon le mécanisme de CRIEGEE en donnant : 60 % d'ozonide, 40 % de benzaldéhyde et 40 % d'oxyde de carbonyle.



Mais un tel résultat se heurte à deux objections :

1/ Il est fort étonnant que le spectre infrarouge d'une solution contenant autant d'oxyde de carbonyle (sous forme polymère) que de benzaldéhyde ne permette en aucune façon de déceler ce composé. Nous avons vu (ch. IV) que le spectre infrarouge de la solution ozonée de stilbène ne contenait pas d'autres bandes que celles du stilbène lui-même, du benzaldéhyde et de l'ozonide.

2/ Par ailleurs, nous avons vu que l'ozone ne réagit pas stœchiométriquement sur le stilbène. Dans ces conditions, les quantités d'ozonide et

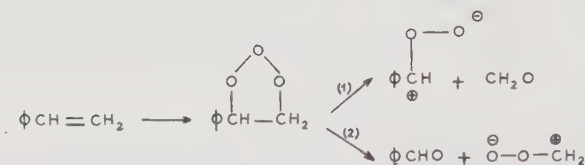
de benzaldéhyde formées qui correspondent à la quantité d'ozone, ne concordent plus avec la quantité de stilbène consommé. Ces objections mettent en cause la réalité du seul mécanisme de CRIEGEE pour interpréter l'ozonation.

b) Cas du styrène

Ici le pourcentage d'ozonide n'est connu qu'approximativement. Nous avons vu au chapitre V que l'ozonation du styrène par 6 m. moles d'ozone donne 5 m. moles d'ozonide, ce qui correspond à 85 % environ. Cette valeur est sujette à caution mais se trouve tout de même assez bien confirmée par la spectrographie infrarouge qui montre que la quantité d'ozonide est considérable. Nous n'en tirerons donc pas trop de conséquence.

Par contre le fait intéressant est qu'il se forme pratiquement autant de benzaldéhyde que de formol.

Or, la théorie de CRIEGEE s'avère impuissante à interpréter cette coïncidence. En effet, si les aldéhydes ne prennent naissance que par rupture de l'ozonide primaire en composé carbonylé et oxyde de carbonyle, il est évident que la scission de l'ozonide primaire doit avoir lieu de façon prépondérante selon l'un des deux sens possibles.



Si c'est le sens (1) qui est favorisé, on ne conçoit théoriquement pas comment il peut se former du formol car la réaction doit se poursuivre en conduisant à l'ozonide stable, le formol étant très réactif sur le zwitterion. De plus, il ne devrait pas se former de benzaldéhyde. Si c'est le sens (2) qui a lieu de façon prépondérante, le benzaldéhyde prendra naissance. Mais alors il ne peut y avoir production de formol.

Avec les résultats observés, la théorie de CRIEGEE exige que la rupture de l'ozonide primaire se fasse selon les deux sens dans des proportions égales. Cela ne résoudrait pas toutes les difficultés car il y aurait en même temps apparition de deux types d'oxydes de carbonyle dont la spectrographie infrarouge ne décèle nulle trace. Il est d'ailleurs facile de montrer que, dans un tel cas, on ne devrait avoir que : $100 - (15,3 + 14) = 70,7$ % d'ozonide. Or, le spectre infrarouge de la solution ozonée, de même que les dosages montrent que la quantité d'ozonide est plus forte.

Dans le cas du styrène, la théorie de CRIEGEE se trouve devant un dilemme dont n'a pas réussi à sortir P.S. BAILEY qui n'explique la production des deux aldéhydes que par une contradiction (cf. (7) page 928 en contradiction avec les résultats donnés page 941).

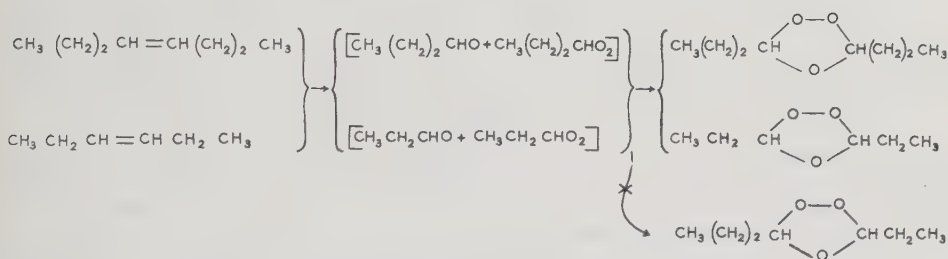
c) Pour toutes les autres oléfines étudiées : anétholes, O-méthylisoeugénols, isoeugénols, isosafroles, estragole, O-méthyleugénol et eugénol, le problème est plus complexe et les résultats, au premier abord, moins probants

parce qu'il a été impossible de calculer la quantité d'ozonide formé. Toutefois, un exemple particulier : celui de l'ozonation de l'O-méthylisoeugénol trans montre bien que le mécanisme de CRIEGEE est à lui seul insuffisant. On note en effet la production de 88 % d'aldéhyde vératrique et 39 % d'acétaldéhyde. A ces 127 % de l'ozone consommé, il faudrait encore ajouter une certaine quantité d'ozonide qui, s'il n'a pu être dosé, n'en est pas moins présent.

De toute cette discussion, il ressort clairement que le mécanisme de CRIEGEE qui explique fort bien la production de l'ozonide stable est par lui-même insuffisant car il ne rend pas compte assez exactement de la production des composés carbonylés de scission.

Un dernier point mérite encore de retenir notre attention. Il s'agit d'un aspect particulier du mécanisme d'ozonation examiné par CRIEGEE pour interpréter certains résultats qui semblaient en désaccord avec la formation d'un zwitterion et d'un composé carbonylé par scission de l'ozonide primaire.

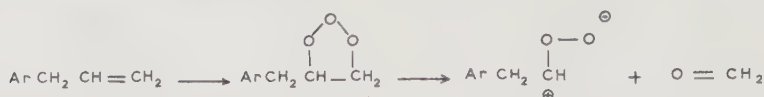
C'est ainsi que l'ozonation d'un mélange d'hexène-3 et d'octène-4 ne donne naissance qu'aux deux ozonides correspondant à ces oléfines, à l'exclusion de l'ozonide de l'heptène-3 (8).



On ne comprend pas, à priori, que les fragments des deux oléfines ouvertes par l'ozone ne se combinent pas indifféremment entre eux pour donner au moins partiellement l'ozonide de l'heptène-3. Mais CRIEGEE explique ce résultat par l'intervention du solvant. La molécule d'ozonide primaire est encagée par des molécules de solvant, si bien que lors de la cassure, les fragments produits ne peuvent que réagir l'un sur l'autre (si toutefois ils sont assez réactifs) pour conduire à l'ozonide stable. Dans l'exemple cité plus haut, les fragments de l'ozonide primaire de l'octène-4 : oxyde de carbonyle en C₄ et butyraldéhyde se ressouident avant que d'être au contact des fragments : oxyde de carbonyle en C₃ et propanal provenant de l'hexène-3. Il y a donc, par le fait du solvant, impossibilité de formation de l'ozonide correspondant à l'heptène-3. Ce rôle de cage, joué par le solvant, explique par ailleurs fort bien que le zwitterion réagisse préférentiellement avec le solvant lorsque celui-ci est hydroxylé.

En ce qui concerne les ozonations des oléfines aromatiques que nous avons étudiées, il est logique d'utiliser la même argumentation. Pour nous limiter à un exemple, considérons le cas des oléfines de formule générale ArCH₂CH=CH₂ (estragole, O-méthyleugénol, eugénol). Sans discuter du sens de rupture, problème qui sera envisagé plus loin, on peut déjà admettre

d'après la quantité de formol obtenu nettement supérieure à celle d'aldéhyde aromatique, que la réaction de rupture de l'ozonide primaire conduit surtout au zwitterion aromatique et au formol.

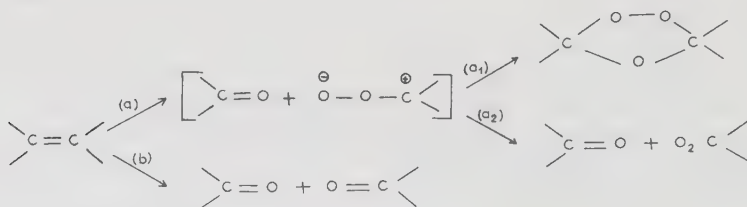


Dès leur formation, les deux fragments, tous deux très réactifs, ne peuvent que réagir l'un sur l'autre, isolés qu'ils sont des autres particules réactives par l'effet de cage du solvant. Nos résultats indiquent bien effectivement que l'ozonide stable se forme de façon prépondérante. Toutefois, on trouve aussi de 27 à 18 % (selon l'oléfine de départ) de formol, ce qui est inexplicable, car il faudrait admettre que le zwitterion aromatique a pu sortir de la cage du solvant pour aller réagir avec un autre zwitterion et former un peroxyde dimère.

B - PROPOSITION D'UN MECANISME RENDANT COMPTE DES RESULTATS D'OZONATION

La discussion précédente montre l'insuffisance du mécanisme de CRIE-GEE. Mais une étude spectrographique telle que nous l'avons réalisée ne peut que nous apporter des résultats qui appuient ou infirment un mécanisme. Elle ne nous permet pas de trouver le mécanisme détaillé de la réaction. En effet, nous n'avons pu grâce à l'infrarouge et à l'effet Raman que "regarder" à quels produits aboutissait l'ozonation sans saisir les intermédiaires et sans même isoler les produits finaux. En conséquence, nous ne pouvons que critiquer un mécanisme proposé mais ne disposons pas des éléments nécessaires pour en établir un nouveau.

Pour rendre compte des résultats obtenus dans l'ozonation de la plupart des oléfines nous sommes amenés à la conclusion suivante : le mécanisme de CRIEGEE est entièrement valable, mais il n'est pas complet. Aux deux possibilités décelées par CRIEGEE (voies a) : réaction du zwitterion sur le composé carbonylé (a_1) et sur lui-même (a_2), il faut ajouter une réaction de scission différente formant deux composés carbonylés à partir de l'oléfine initiale (voie b).



Ces deux mécanismes (a) et (b) doivent être compétitifs. C'est ce qui ressort des données rassemblées dans le tableau page 85 où l'on voit que la proportion des composés carbonylés varie en sens inverse de la quantité d'ozonide.

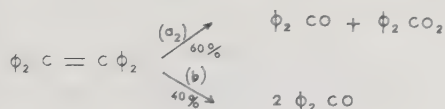
En revenant sur les trois classes d'oléfines envisagées précédemment, nous pouvons préciser comment joue cette compétition entre les deux mécanismes, selon la structure de l'oléfine traitée et des composés issus de l'ozonation.

I - OZONATION DES ESTERS OLEFINIQUES

C'est ici le mécanisme (a) et plus précisément (a_1) qui joue pratiquement seul, bien qu'on ne puisse assurer qu'il ne se forme pas de petites quantités de composés carbonylés par la voie (b). Il est vraisemblable que le mécanisme (b) se trouve défavorisé car il conduit à des composés assez peu stables et très réactifs donc difficiles à former. C'est le cas, dans l'ozonation du fumarate ou du maléate d'éthyle qui donnerait par la voie (b) le glyoxylate d'éthyle.

II - OZONATION DES OLEFINES TETRASUBSTITUEES: TETRAPHENYLETHYLENE

La voie (a_1) est alors interdite car le composé carbonylé est trop peu réactif. On a donc compétition entre les mécanismes (a_2) et (b). Les résultats (page 76) indiquent qu'à partir de 100 m. moles de tétraphényléthylène il y a formation de $\frac{0,92 \times 100}{1,5} = 61,33$ m. moles d'oxyde de carbone.



Donc la voie (a_2) est suivie à 60 % environ et la voie (b) à 40 %. Ces chiffres font particulièrement ressortir ce que négligeait la théorie de CRIEGEE. Deux raisons expliquent que le mécanisme de scission selon la voie (b) prenne autant d'importance :

a) d'une part, la voie (a_1) étant interdite, le mécanisme selon CRIEGEE (voie a) a des difficultés à jouer pleinement ;

b) d'autre part, la stabilité considérable de la benzophénone favorise la voie (b) qui forme uniquement cette cétone très conjuguée.

III - OZONATION DES OLEFINES DISUBSTITUEES

a) Oléfines symétriques : stilbène

Comme les spectres infrarouges des solutions ozonées du stilbène trans excluent pratiquement la présence d'oxyde de carbone, nous pouvons rendre compte de l'ozonation par les seuls mécanismes (a_1) et (b), le premier expliquant la production d'ozonide, le second celle de toute la quantité de benzaldéhyde produite.

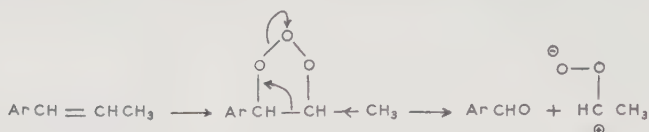
b) Oléfines dissymétriques

L'étude entreprise sur les oléfines dissymétriques met généralement en évidence la formation préférentielle de l'un des deux composés carbonylés

possibles. Ces résultats montrent une fois de plus que le mécanisme de CRIEGEE (voie a) est au moins partiellement suivi et nous permettent de discuter le sens de rupture de l'ozonide primaire. Ce problème n'a pas été beaucoup étudié bien qu'il soit primordial de savoir quels sont les facteurs déterminant cette scission spontanée d'ozonide primaire (cf. 29, 30 et 74).

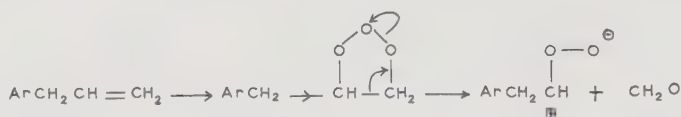
Des pourcentages de produits carbonylés signalés dans le tableau, nous pouvons tirer les renseignements suivants :

a) *L'ozonation des oléfines dissymétriques conjuguées* (le styrène mis à part) donne beaucoup plus d'aldéhyde aromatique que d'aldéhyde aliphatique. Il est donc évident que le sens de rupture favorisé est le suivant :



Ce sens de rupture ne peut être imposé et déclenché que par l'effet donneur d'électrons du groupement méthyle. L'autre facteur qui influence la scission est la structure des composés formés. Plus un composé carbonylé est conjugué et plus sa formation est facile.

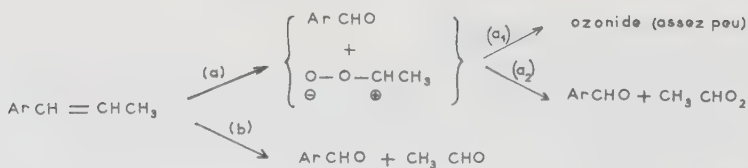
b) *Inversement, pour les oléfines dissymétriques non conjuguées*, la quantité de formol obtenue est plus importante que celle de l'aldéhyde portant un groupe aryle.



Ici encore l'influence du groupement ArCH_2 donneur d'électrons détermine le sens de rupture. Il faut remarquer d'ailleurs que dans le cas des oléfines dissymétriques de ce type où prend naissance le formol, aldéhyde très réactif, il se forme beaucoup d'ozonide.

Sans vouloir prétendre que le sens de rupture de l'ozonide primaire est unique, on peut rendre compte des résultats enregistrés dans l'ozonation par une compétition entre les mécanisme (a) et (b) schématisée ainsi :

1 - *Cas des oléfines dissymétriques conjuguées :*



Par exemple, l'ozonation de l'anéthole trans (cf. tableau page 85) donnant 16 % d'acétaldéhyde, on aurait 16 % pour la voie (b). Comme l'on trou-

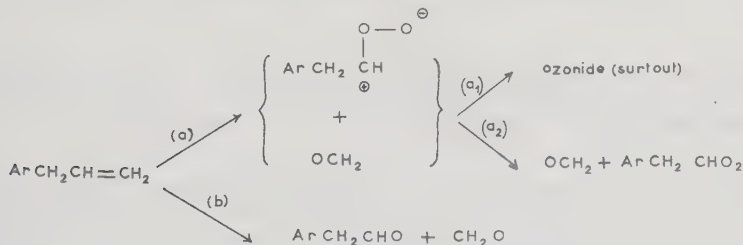
ve 50 % d'aldéhyde anisique, la voie (a₂) serait suivie pour 50 - 16 = 34 %. Il resterait enfin : 100 - (34 + 16) = 50 % pour la voie (a₁). On constate donc que dans ce cas le mécanisme de CRIGEE ne rend compte que de 84 % des produits finaux.

Un cas particulier est fourni par le styrène dont l'ozonation ne suit pratiquement que la voie (a₁) à 85 % et la voie (b) à 15 % environ.

Que la structure de l'oléfine initiale, comme celle de l'aldéhyde aromatique formée par clivage, influe sur la compétition entre les mécanismes (a) et (b) peut être déduit aisément des renseignements contenus dans le tableau (page 85). Il n'est pour cela que de comparer les résultats de l'ozonation des anétholes et des O-méthylisoeugénols. L'introduction d'un second groupe méthoxyle en position 3 favorise considérablement la production d'aldéhydes, donc le mécanisme (b). La disposition spatiale des substituants sur la double liaison de l'oléfine influence aussi la compétition entre les deux mécanismes : on note en effet que les oléfines cis facilitent généralement le mécanisme (a) plus que les oléfines trans. Ce phénomène est général malgré les résultats des deux isoeugénols stéréoisomères. En effet, pour juger de la compétition entre les deux mécanismes, nous devons surtout considérer, dans ce cas (d'après les considérations sur le sens de rupture) la quantité d'acétaldéhyde formé. Or elle est plus importante pour l'isomère trans où le mécanisme (b) est favorisé. D'ailleurs, l'exemple des isoeugénols semble constituer un cas particulier. Sur les spectres infrarouges des solutions ozonées, on caractérise très mal l'ozonide par ses bandes caractéristiques, et il est impossible d'assurer que des composés autres que l'ozonide et les produits carbonylés de scission sont absents dans le mélange.

2 - Cas des oléfines dissymétriques non conjuguées :

Le schéma réactionnel est représenté ci-dessous :



En se basant sur l'ozonation de l'estragole (cf. tableau page 85), on aurait :

Voie (b) : 14 % (correspondant à la production de l'aldéhyde p. méthoxyphénylacétique).

Voie (a₂) : 27 - 14 = 13 % (correspondant à l'excès de production de formol).

Voie (a₁) : 100 - 27 = 73 % (correspondant à la production d'ozonide).

Cette conception a le mérite :

a) de rendre compte des proportions différentes obtenues pour chaque aldéhyde. Par exemple, dans le cas des oléfines conjuguées il se for-

me plus d'aldéhyde aromatique, dans celui des oléfines non conjuguées plus d'aldéhyde aliphatique.

b) de montrer que l'ozonide stable se forme mieux dans le deuxième cas que dans le premier, ce qui se conçoit puisque le formol est de tous les composés carbonylés, le plus réactif.

c) de mettre en évidence une formation peu importante d'oxyde de carbonyle. On s'explique ainsi que les oxydes de carbonyle sous forme polymérisée ne soient pas décelés par spectrographie infrarouge.

Il faut remarquer de plus que le facteur structure de l'oléfine n'est pas le seul à agir sur le mécanisme de l'ozonation ; les conditions dans lesquelles ces réactions sont réalisées jouent aussi un rôle considérable : nous pouvons ainsi signaler l'action de la température et de la concentration des produits.

a) La température à laquelle est réalisée l'ozonation

Dans le tableau nous avons donné, pour l'isosafole, les résultats de l'ozonation à température ambiante. Si l'on opère à 0°, les proportions d'acétaldéhyde sont respectivement 6,6 % au lieu de 13,85 % pour l'isosafole trans et 2,3 % au lieu de 4,8 % pour l'isomère cis (38). Un abaissement de température favorise donc le mécanisme de CRIEGEE (mécanisme (a)) au détriment de (b).

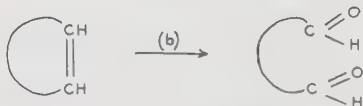
b) Le degré d'ozonation et la concentration de l'ozone et de l'oléfine.

Un exemple nous est fourni par l'ozonation du tétraphényléthylène sous différentes conditions de concentration des réactifs (37). Les proportions de benzophénone et de peroxydes varient considérablement.

Il resterait encore à approfondir le mécanisme (b) et rechercher les intermédiaires entre l'oléfine et les deux aldéhydes de scission. Mais notre étude spectrographique ne nous offre aucune preuve permettant d'établir et d'étayer une hypothèse.

Nous avons alors pensé donner une preuve supplémentaire de l'insuffisance de la théorie de CRIEGEE et de la nécessité d'un mécanisme (b). Si ce mécanisme (b) a bien lieu, on doit attendre que l'ozonation d'une oléfine cyclique conduise au moins partiellement à un composé dicarboxylé.

Si donc nous mettons en évidence par spectrographie infrarouge un tel produit dans le mélange obtenu par ozonation d'une oléfine cyclique, nous de-



vrons admettre une fois encore que le seul mécanisme proposé par CRIEGEE ne peut en rendre compte. Nous avons entrepris cette étude qui fait l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE VII

OZONATION D'OLÉFINES CYCLIQUES

Pour que l'étude de l'ozonation des oléfines cycliques conduise à des résultats probants, il importe de choisir convenablement l'oléfine à traiter dont la structure doit répondre à des conditions bien précises.

1/ Condition de grosseur du cycle.

Nous avons intérêt à choisir une oléfine conduisant à un monozonide et ne donnant pas lieu à la formation de peroxydes di et polymères. Les travaux de CRIEGEE mentionnés au chapitre I nous incitent à faire choix d'un composé en C_5 . De plus cette oléfine en C_5 doit posséder une double liaison disubstituée. Nous avons vu par exemple que le diméthyl-1,2 cyclopentène donnait un bon rendement en ozonide, seul produit décelé après ozonation (19, 75). En contrepartie, en faisant choix d'un composé cyclopenténique disubstitué, nous courons le risque de n'obtenir que l'ozonide, ce qui ne constituera pas, pour nous, la preuve recherchée d'un mécanisme de scission.

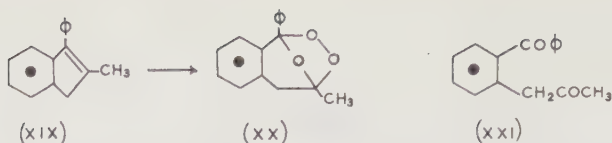
2/ Nature des substituants.

Nous devons pouvoir identifier, par spectrographie infrarouge (et éventuellement par le spectre Raman) le produit dicarbonylé engendré par scission de l'oléfine cyclique. Il est nécessaire pour cela de distinguer les deux fonctions carbonylées. La dicétone doit donc avoir une structure telle que l'un des carbonyles soit conjugué, l'autre étant non conjugué. Ce résultat sera obtenu si l'oléfine initiale est disubstituée par un groupe phényle et un groupe alcoyle.

A - OZONATION D'INDENES 2,3-DISUBSTITUES

Le méthyl-2 phényl-3 indène (XIX), oléfine qui n'a pas encore été décrite, remplit les conditions énoncées plus haut. Par réaction de Grignard sur la méthyl-2 indanone et déshydratation par chauffage, nous avons obtenu ce carbure qui, solide ($F = 60^\circ$), est donc facile à purifier soigneusement par recristallisation.

On peut prévoir que, si l'ozonation donne lieu à une scission, la dicétone formée : l'o-benzoylphénylacétone (XXI), donnera deux bandes d'absorption en infrarouge, l'une, correspondant à la fonction carbonyle conjuguée, vers 1660 cm^{-1} (comme pour la benzophénone), l'autre caractéristique d'un carbonyle non conjugué, vers 1715 cm^{-1} (comme pour la phénylacétone) ces deux bandes étant nettement distinctes.



Nous avons réalisé l'ozonation, aux degrés 78 et 90 %, d'une solution 0,2 M (CCl_4) de méthyl-2 phényl-3 indène. On observe que tout l'ozone introduit n'est pas consommé et cela dès le commencement du passage du gaz.

EN INFRAROUGE

Les spectres infrarouges des solutions non ozonée et ozonée à 78 % sont présentés dans la figure 10. On remarque immédiatement des différences importantes entre les deux spectres ; en particulier la région $1400\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ ne comportant que des bandes d'intensité relativement faibles dans le spectre de la solution non ozonée présente, après ozonation, de nombreuses bandes fortes et fines.

En entrant dans le détail, on note en outre :

- que la bande éthylénique de l'indène disubstitué : doublet à $1601\text{-}1608\text{ cm}^{-1}$ n'est pratiquement plus décelable ;

- qu'on trouve bien dans la région des vibrations carbonyles des bandes à : $1670, 1730, 1765, 1820\text{ cm}^{-1}$. Mais leur absorption est très faible et elles ne se distinguent guère de bandes de combinaison. On ne peut donc les identifier avec certitude comme des bandes carbonyles ;

- que la bande caractéristique de la vibration ozonique est présente dans le spectre à 1110 cm^{-1} (large et forte).

Ces observations indiquent donc que l'ozonation du méthyl-2 phényl-3 indène donne essentiellement l'ozonide, l'infrarouge ne permettant pas de mettre en évidence le composé dicarbonylé de scission.

Le spectre infrarouge de la solution ozonée à 90 % environ est identique à celui de la précédente solution ozonée, l'intensité de toutes les bandes étant légèrement plus forte. Toutefois dans la région comprise entre 1650 et 1850 cm^{-1} la différence d'intensité est plus nette, particulièrement pour la bande 1820 cm^{-1} (cf. figure 10). Mais il faut remarquer que nous atteignons ici un degré d'ozonation assez critique où les phénomènes d'autoxydation et de scission doivent déjà intervenir.

EN RAMAN

Les essais de prise de spectres Raman se sont avérés négatifs.

L'oléfine elle-même, en solution 0,5 M, donne un spectre Raman très peu intense où l'on distingue surtout deux raies vers 1620 et 1600 cm^{-1} . Mais les solutions 0,2 M ozonées à 78 % et 90 % ne présentent pratiquement plus de raies, même lorsqu'on utilise une large fente d'entrée et une amplification très forte.

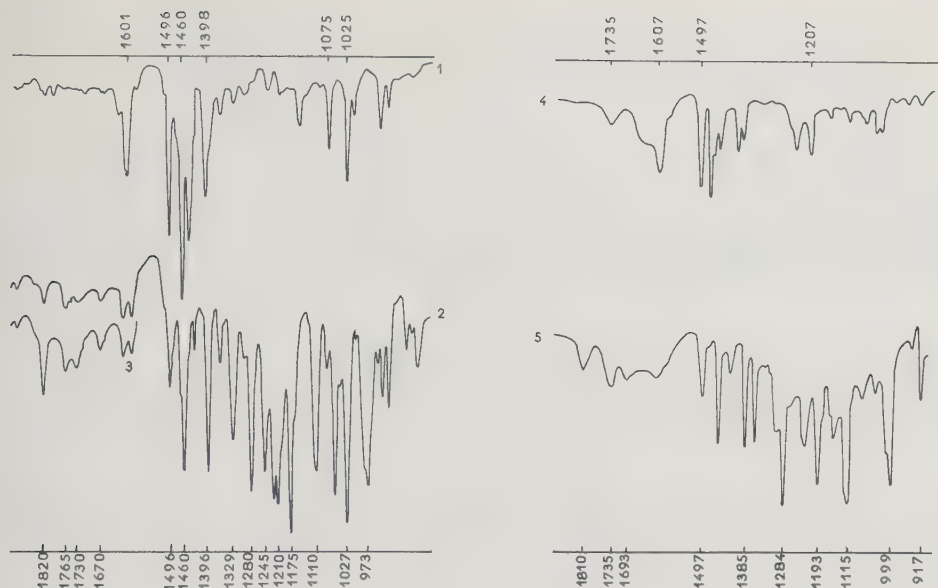


Fig. 10 - Spectres IR : Méthyl-2 phényl-3 indène, 0,2 M/ CCl_4 , : 1 non ozoné, 2 ozoné à 78 %, 3 ozoné à 90 %.
Phényl-2 méthyl-3 indène, 0,1 M/ CCl_4 , : 4 non ozoné, 5 ozoné à 96 %.

Nous devons donc conclure de l'étude spectrographique que le méthyl-2 phényl-3 indène, soumis à l'action de l'ozone, conduit seulement à l'ozonide (XX) donc que l'ozonation de cette oléfine suit pratiquement à 100 % le mécanisme de CRIEGEE. Ce résultat est en tout point comparable à celui que P.S. BAILEY a obtenu en ozonant le diphenyl-2,3 indène (76). Le seul produit isolé avec un excellent rendement est l'ozonide, et ce composé se forme même par ozonation dans l'acide acétique comme solvant. Pour que le solvant hydroxylé ne réagisse pas préférentiellement avec le zwitterion intermédiairement formé, il faut que la réaction de cyclisation intramoléculaire soit très rapide et que l'ozonide soit très stable. On comprend que, dans ces conditions, le mécanisme de scission en un composé dicétonique du type (XXI) n'intervienne pas.

L'étude du méthyl-2 phényl-3 indène ne nous apporte donc pas la preuve recherchée, mais elle nous permet toutefois de confirmer que, dans le cas des oléfines cycliques, la réaction intramoléculaire de formation de l'ozonide est thermodynamiquement et cinétiquement favorisée par rapport à la formation du composé dicarboxylé de scission.

Il nous a paru intéressant à deux titres d'apporter un nouvel exemple d'ozonation d'un carbure indénique 2,3-disubstitué en étudiant de la même manière l'oléfine isomère : le phényl-2 méthyl-3 indène (XXII).

a) Allons-nous observer seulement la formation de l'ozonide ?

b) Retrouverons-nous, pour la solution ozonée, un spectre infrarouge aussi riche en bandes que celui de la solution ozonée de méthyl-2 phényl-3 indène ?

Par contre, si la scission en dicétone se produit, nous ne pourrions distinguer les deux groupes carbonylés car ils doivent absorber sensiblement à la même fréquence étant tous deux conjugués avec un noyau aromatique.

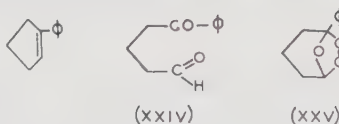


La préparation du phényl-2 méthyl-3 indène (XXII) ($F = 80^\circ$) a été réalisée par réaction du bromure de méthylmagnésium sur la phényl-2 indanone et déshydratation par chauffage de l'alcool tertiaire ainsi obtenu.

Les spectres infrarouges d'une solution 0,1 M, dans CCl_4 , avant et après ozonation au degré 96 % sont totalement différents (cf. figure 10). L'absence de bande dans la région des fréquences de vibration du carbonyle indique que la scission ne s'est pas produite. Par contre l'ozonide (XXIII) se décèle par la large bande caractéristique à 1115 cm^{-1} . De plus, la région 1400 à 800 cm^{-1} présente beaucoup de ressemblance avec celle du spectre de la solution ozonée de méthyl-2 phényl-3 indène.

B - OZONATION DU PHENYL-1 CYCLOPENTENE

Les composés indéniques 2,3-disubstitués ne nous apportant pas la preuve recherchée nous avons envisagé d'étudier l'ozonation d'une oléfine cyclopenténique monosubstituée. Pour pouvoir vérifier si la scission se produisait nous avons tout naturellement choisi le phényl-1 cyclopentène qui, par clivage, doit donner naissance au composé dicarbonylé (XXIV) présentant en infrarouge deux bandes distinctes dans la région des fréquences de vibration du carbonyle.



L'ozonation du phényl-1 cyclopentène a déjà été réalisée par CRIEGEE, KERCKOW et ZINKE (19) qui, opérant dans l'hexane à -35° , ont obtenu l'ozonide monomère (XXV) avec un rendement de 30 %. Or les mêmes auteurs annoncent un rendement de 61 % en ozonide lors de l'ozonation du diphenyl-1,2 cyclopentène. Il est donc possible qu'à partir d'un cyclopentène monosubstitué le mécanisme de scission soit moins défavorisé.

Nous avons ozoné au degré 69 % une solution 0,4 M, dans CCl_4 , de

phényl-1 cyclopentène, en observant que tout l'ozone introduit est absorbé, la solution restant limpide.

EN INFRAROUGE (cf. figure 11)

Les différences essentielles apportées dans les spectres infrarouges par l'ozonation concernent surtout les régions dans lesquelles absorbe l'ozonide. On note en particulier l'apparition des raies fortes : 1107 (vibration ozonique caractéristique), 1048, 1020, 940 et 909 cm^{-1} . De même à 1358 cm^{-1} on trouve une bande assez forte souvent relevée dans les spectres des solutions ozonées comme appartenant à l'ozonide.

Mais en outre, dans la région des fréquences d'absorption des carbonyles, on observe la présence de bandes faibles mais nettement marquées à 1695 cm^{-1} , attribuable à un carbonyle conjugué avec un noyau aromatique, 1720 et 1750 cm^{-1} , correspondant bien à un groupe aldéhyde non conjugué.

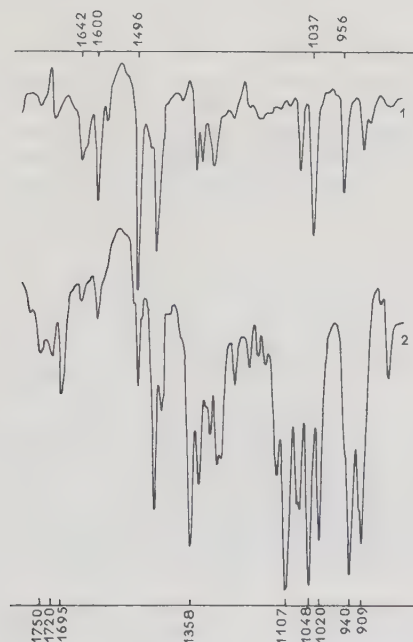


Fig.11 - Spectres IR : Phényl-1 cyclopentène, 0,4 M/ CCl_4 , : 1 non ozoné, 2 ozoné à 69 %.

EN RAMAN

Le phényl-1 cyclopentène pur donne un spectre Raman assez intense. A côté de raies d'intensité moyenne, on note la présence de trois raies plus fortes : 1003 (vibration de pulsation symétrique du noyau aromatique), 1598

(raie benzénique) et surtout 1625 cm^{-1} (raie éthylénique).

Par contre, pour obtenir le spectre de la solution 0,4 M, dans CCl_4 , il est nécessaire d'utiliser le maximum d'amplification et une large ouverture de fente (0,2 mm). Malgré ces précautions, seules les trois raies fortes : 1625 , 1598 et 1003 cm^{-1} se détachent sur un bruit de fond considérable.

En utilisant les mêmes conditions pour la solution 0,4 M, dans CCl_4 , ozonée à 69 %, on ne peut plus distinguer les raies 1625 et 1598 cm^{-1} ; seule la raie 1003 cm^{-1} apparaît assez nette dans le bruit de fond.

Il convient d'insister sur la faible intensité relative du spectre du phényl-1 cyclopentène. Certes, cette oléfine est conjuguée, mais la présence d'un substituant sur la double liaison diminue, par effet stérique, l'intensité des raies benzénique et éthylénique. Les deux effets : conjugaison et effet stérique, se neutralisant partiellement, nous retrouvons pratiquement les caractéristiques déjà observées dans le cas des oléfines non conjuguées (cf. chapitre V).

La spectrographie infrarouge nous montre que, par action de l'ozone sur le phényl-1 cyclopentène, on obtient surtout l'ozonide. Une confirmation en est donnée par les dosages chimiques. On trouve en effet que la quantité d'ozone consommé correspond pratiquement à la quantité d'oxygène actif des produits d'ozonation. Toutefois la formation de composés carbonylés, bien qu'en faible quantité, ne peut être mise en doute.

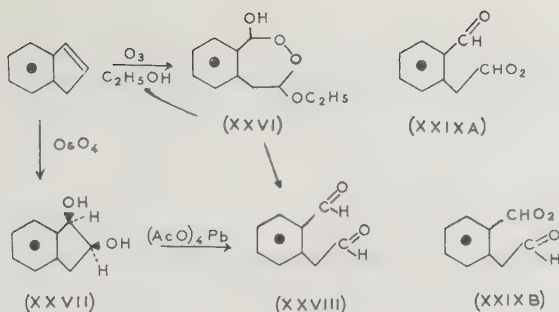
Il n'en reste pas moins que nous n'avons pas encore là, l'exemple idéal permettant de démontrer l'insuffisance du mécanisme de CRIEGEE.

C - OZONATION DE L'INDENE

Pour mettre en évidence le mécanisme de scission, il nous restait à tenter l'ozonation d'une oléfine cyclopenténique non substituée. Les raisons exposées au début de ce chapitre nous ont amenés à étudier l'action de l'ozone sur l'indène, oléfine qui, par clivage, doit conduire à l'aldéhyde homophthalique (XXVIII) dont le spectre infrarouge mettra en évidence les deux bandes carbonyles distinctes.

Pourtant les remarques de nombreux auteurs (cf.(7)) nous incitaient à ne pas prendre d'exemples d'oléfines cycliques non substituées car ces composés, contrairement à leurs homologues disubstitués, conduisent à des polymères : ozonide et peroxydes. Il faut en outre noter que l'indène lui-même se polymérise aisément au cours de nombreuses réactions.

Toutefois WARNELL et SHRINER (77) ont déjà réalisé l'ozonolyse de l'indène. Opérant entre 0 et 20° , dans l'éthanol, ils ont obtenu avec un rendement quantitatif le peroxyde cyclique (XXVI) résultant de l'addition du solvant sur le zwitterion intermédiaire. Ils ont ensuite prouvé la structure du peroxyde cyclique et fait de nombreuses réactions sur ce composé, notamment l'ouverture en aldéhyde homophthalique (XXVIII). Mais alors que l'ozonation ainsi réalisée fait intervenir le solvant, nous devons travailler en milieu non hydroxylé.



Nous avons tout d'abord ozoné une solution 0,2 M d'indène dans CCl_4 . Tout l'ozone introduit est consommé. Cependant au fur et à mesure du passage du gaz d'ozonation, il y a formation d'un dépôt blanchâtre abondant dans le flacon à réaction. De cet essai préliminaire, on peut déduire que l'ozonation de l'indène conduit au moins partiellement à des produits polymérisés peu solubles dans le tétrachlorure. Il est donc vraisemblable qu'au cours de la réaction se forment des ozonides polymères et des peroxydes polymères. De toutes façons, désirant étudier dans son ensemble, l'ozonolyse de l'indène, et la séparation d'une certaine quantité de produits étant gênante, nous avons recherché un solvant plus approprié. Dans ce but plusieurs essais d'ozonation ont été réalisés dans le chlorure de méthylène et dans le chloroforme. Ces essais ayant donné des résultats identiques, nous nous bornerons à exposer l'ozonation d'une solution M d'indène, dans le chloroforme, ozoné à 66 %. Ici encore, tout l'ozone introduit est consommé et la solution reste limpide. La seule difficulté technique consiste à éviter l'évaporation du solvant très volatil.

La comparaison des spectres infrarouges (fig.12) des solutions avant et après ozonation montre l'apparition de nouvelles bandes dans deux régions bien précises du spectre.

- Dans le domaine des fréquences carbonyles, on relève à 1703 et 1730 cm^{-1} deux bandes, d'intensité moyenne, à peu près égales. Ces deux bandes correspondent à deux fonctions carbonylées différentes l'une conjuguée, l'autre non conjuguée.

- Dans la région où l'on trouve normalement les vibrations ozoniques, on note la présence de bandes fortes mais mal découpées : 1093, 1048, 972, et 893 cm^{-1} .

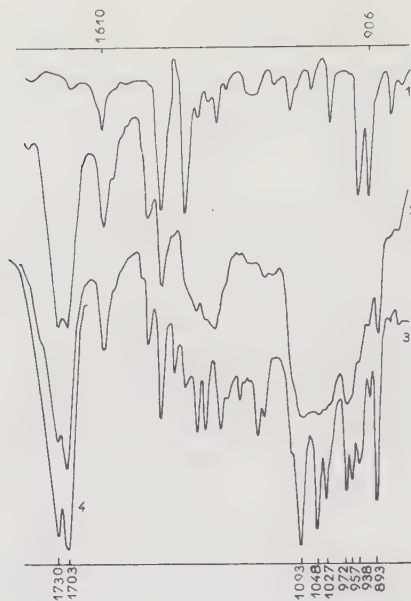


Fig.12 - Spectres IR : Indène, M/ CHCl_3 , : 1 non ozoné, 2 ozoné à 66 %
 3 Indène ozoné dans CCl_4
 4 Aldéhyde homophthalique en solution dans CCl_4 .

Nous pouvons voir dans les deux bandes carbonyles une preuve de la formation de l'aldéhyde homophthalique. Mais il faut remarquer que l'aspect du spectre de la solution ozonée diffère notablement de tous ceux que nous avons précédemment étudiés. L'enchevêtrement des bandes décèle une nouvelle fois la présence de composés polymérisés insolubles dans le tétrachlorure mais solubles dans le chloroforme.

Les polymères les plus gênants seraient sans aucun doute les peroxydes issus de (XXIX A) et (XXIX B). En effet ces deux types de composés possédant l'un : (XXIX A) une fonction carbonyle conjuguée, l'autre : (XXIX B) une fonction carbonyle non conjuguée pourraient rendre compte de la présence des deux bandes 1703 et 1730 cm^{-1} dans le spectre infrarouge, nous empêchant ainsi de les attribuer à l'aldéhyde homophthalique. Toutefois, nous pouvons présenter deux arguments en faveur de la présence de cet aldéhyde dans la solution ozonée :

1/ Argument théorique : si les deux bandes carbonyles qui présentent la même intensité proviennent des peroxydes (XXIX A) et (XXIX B) il faut admettre qu'il s'est formé par ozonation à peu près autant de l'un que de l'autre. Or, il est difficile d'admettre que la scission de l'ozonide primaire ne se fasse pas dans un sens privilégié. Dans le cas présent, les effets électroniques jouent nettement en faveur de la formation de (XXIX A) (cf. chapitre VI). Donc la bande 1703 cm^{-1} devrait être beaucoup plus intense que la bande 1730 cm^{-1} si toutes deux étaient produites par les peroxydes.

2/ Argument expérimental : le dosage de l'ozone consommé pour traiter la solution M d'indène, au degré 66 %, donne : 10 m.moles d'ozone. Le dosage de l'oxygène actif dans la solution ozonée indique 9 atomes g. Par conséquent une partie de l'ozone (10 %) a réagi sur l'indène sans produire ni ozonide, ni peroxydes, il faut donc que par clivage se soit formé l'aldéhyde homophthalique.

Pour être plus affirmatif, il fallait vérifier que l'ozonation de l'indène ne se comportait pas de façon anormale. Nous avons donc réalisé deux expériences supplémentaires. Dans la première, nous avons placé après le flacon à réaction, un flacon contenant du chloroforme maintenu à -30° . Après ozonation, le spectre infrarouge de ce chloroforme n'a accusé aucun changement, ce qui exclut la formation de composés volatils ou gazeux tels que le formol, l'acétaldéhyde... Une deuxième expérience a eu pour but de vérifier l'absence de dégagement de CO_2 qui aurait pu résulter d'une décomposition de l'ozonide ou d'une réaction quelconque de dégradation. Pour cela, après le flacon à réaction, on a placé un flacon contenant de l'eau de baryte qui est restée limpide pendant toute l'ozonation.

Pour disposer d'une preuve supplémentaire en faveur de la formation de l'aldéhyde homophthalique nous avons repris l'étude de l'ozonation de l'indène dans le tétrachlorure. En ozonant, au degré 65 % environ, nous avons obtenu à nouveau deux phases : liquide et partie insoluble. Le liquide a été décanté et la cire insoluble lavée au tétrachlorure. Les solutions CCl_4 jointes ont été concentrées à froid et sous un vide de 50 mm de mercure jusqu'à leur volume initial. Le spectre infrarouge de cette solution (cf. figure 12, spectre 3) présente encore les deux bandes carbonyles 1703 et 1730 cm^{-1} , mais dans la région $1100-900\text{ cm}^{-1}$ les bandes sont maintenant bien individualisées : 1093 (bande caractéristique des ozonides), 1048 , 1027 , 972 , 957 , 938 et 893 cm^{-1} . Il semble donc bien qu'en opérant dans le tétrachlorure nous ayons éliminé la majeure partie des composés polymères, ce qui permet de mettre beaucoup mieux en évidence la présence de l'ozonide monomère. Comme, par ailleurs, les bandes carbonyles n'ont pas disparu, il faut bien admettre qu'elles appartiennent à l'aldéhyde homophthalique.

La spectrographie Raman ne nous a apporté aucun résultat. Les spectres des solutions ozonées d'indène (dans le chloroforme ou le tétrachlorure) présentent en effet un fond continu très intense voilant tout le spectre. De plus, les radiations émises par la source ne sont pas sans influence sur les produits d'ozonation vraisemblablement instables qui donnent lieu à la formation de précipité.

Il restait enfin à synthétiser l'aldéhyde homophthalique pour disposer du spectre infrarouge de ce composé. La préparation a été réalisée par hydroxylation de l'indène en diol cis correspondant (XXVII) au moyen du tétroxyde d'osmium et oxydation par le tétracétate de plomb. On isole ainsi le dialdéhyde (XXVIII) dont le spectre infrarouge présente bien la double bande carbonyle 1703 et 1730 cm^{-1} (cf. figure 12, spectre 4) déjà observée dans la solution ozonée d'indène.

Donc malgré les difficultés techniques dues à la présence de polymères, l'ozonation de l'indène dans un solvant non hydroxylé nous permet de montrer que l'ozonolyse ne se déroule pas seulement selon le mécanisme de CRIEGEE mais qu'une scission intervient aussi donnant naissance au composé dicarbonylé.

PARTIE EXPÉRIMENTALE (*)

Méthyl-2 phényl-3 indène (XIX)

A une solution de bromure de phénylmagnésium préparée à partir de 4,8 g (0,2 atome g) de magnésium et 31,5 g (0,2 mole) de bromobenzène, dans 100 ml d'éther anhydre, on ajoute goutte à goutte et en agitant, à température ambiante, une solution de 25 g (0,171 mole) de méthyl-2 indanone (78) dans 100 ml de benzène anhydre. L'addition terminée, on chauffe au bain marie et distille l'éther, puis on ajoute 100 ml de benzène anhydre. On dispose alors un réfrigérant et porte trois heures à ébullition. Après refroidissement, on reprend par de l'eau glacée et de l'acide chlorhydrique 10 %. On décante, extrait la partie aqueuse à l'éther, joint les parties organiques que l'on sèche sur sulfate de sodium anhydre. On chasse sous vide les solvants organiques. Le résidu est alors chauffé en claisen sous un vide de 20 à 30 mm de mercure. Avec le reste de solvant, distille l'eau provenant de la déshydratation de l'alcool tertiaire. Une seconde fraction (5 g), $E_{b_{20}} = 137-140^\circ$, est constituée par la méthyl-2 indanone qui n'a pas réagi.

On fait ensuite un vide de 0,1 mm de mercure et distille une troisième fraction : 25 g, $E_{b_{0,1}} = 125$ à 135° , qui cristallise dans le ballon récepteur. Rendement 88,5 % par rapport à la méthyl-2 indanone utilisée.

Après deux recristallisations dans l'éther de pétrole on obtient 21 g de carbure (XIX). $F = 60^\circ$.

Analyse : $C_{16}H_{14}$,	Calc. %	C 93,20	H 6,79
Tr.		93,18	6,89

Le spectre infrarouge du carbure ne présente aucune absorption dans la région carbonyle.

Phényl-2 méthyl-3 indène (XXII)

La préparation a été réalisée, à partir de la phényl-2 indanone (79), selon les données de la littérature (80). $F = 80^\circ$ (éther de pétrole).

Analyse : $C_{16}H_{14}$,	Calc. %	C 93,20	H 6,79
Tr.		93,17	6,86

Phényl-1 cyclopentène

Dans un ballon à trois tubulures de 500 ml équipé d'un agitateur, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant, on prépare une solution de bromure

(*) Les points de fusion ont été déterminés en capillaire (appareil du Dr Tottoli) et ne sont pas corrigés.

Les analyses ont été effectuées au Laboratoire de Microanalyse (E.N.S.C. Montpellier).

de phénylmagnésium (13,2 g de magnésium et 86,5 g (0,55 mole) de bromobenzène) dans 300 ml d'éther anhydre. On refroidit entre -5° et 0° et, en agitant, ajoute goutte à goutte une solution de 42 g (0,5 mole) de cyclopentanone dans 50 ml d'éther anhydre. Après addition, on porte à ébullition une heure. On décompose le complexe selon la méthode habituelle par la glace et l'acide chlorhydrique 10 %. On décante et extrait les eaux à l'éther. Les parties organiques sont séchées sur sulfate de sodium anhydre, puis on chasse le solvant au bain marie. Le résidu est placé dans un claisen où l'on introduit 0,2 g d'iode. Par distillation, sous 20 mm de mercure, on recueille en tête l'eau de déshydratation et la cyclopentanone qui n'a pas réagi.

Le phényl-1 cyclopentène distille ensuite à 109° sous 14 mm de mercure. On le redistille $Eb_1 = 92^{\circ}$. Rendement 80 %. $F = 25^{\circ}$ (éther de pétrole). Littérature $F = 23^{\circ}$ (81), 25° (82) $n_D^{25} = 1,5740$.

Indanediol-1,2 cis (XXVII)

A une solution de 0,5 g d'indène dans 1,5 ml de pyridine et 30 ml d'éther anhydre, on ajoute une solution de 1 g de tétraoxyde d'osmium dans 30 ml d'éther anhydre. On abandonne 24 heures à température ambiante puis essore et sèche le solide brun formé que l'on met en suspension dans 50 ml d'éthanol. On ajoute une solution de 8 g de sulfite de sodium dans 40 ml d'eau et chauffe le mélange 1 heure 1/2 au bain marie. On filtre, concentre sous vide le filtrat pour éliminer l'éthanol puis extrait en continu le résidu pendant 48 heures par le chloroforme. On sèche la solution $CHCl_3$, chasse le solvant et recristallise le diol formé. Rendement 75 %. $F = 101-102^{\circ}$ (benzène). Littérature : $F = 96-98^{\circ}$ (83), $103-104^{\circ}$ (84).

Aldéhyde homophthalique (XXVIII)

A une solution de 200 mg de diol cis (XXVII) dans 20 ml de benzène anhydre et 3 ml d'acide acétique anhydre, on ajoute une solution de 660 mg de tétracétate de plomb dans 20 ml de benzène anhydre. On abandonne le mélange à l'obscurité pendant 5 jours, à température ambiante. On lave la solution benzénique trois fois avec 15 ml d'acide sulfurique 5 %, à l'eau, avec une solution saturée de carbonate de sodium, et à l'eau. On sèche et chasse le solvant sous vide à température ambiante. On reprend le résidu par 10 ml de tétrachlorure que l'on chasse à nouveau sous vide pour bien éliminer le benzène. Le résidu est constitué par l'aldéhyde homophthalique qui se présente comme une huile légèrement jaune (cf.(77)).

Le spectre infrarouge présente deux bandes carbonyles à 1703 et 1730 cm^{-1} .

CONCLUSION

Nous avons étudié l'action de l'ozone sur les oléfines en utilisant la méthode d'ozonation quantitative préconisée par BRINER et collaborateurs et en suivant la progression de la réaction par spectrographies infrarouge et Raman.

Nous nous étions fixés pour but tout d'abord de comparer les spectres infrarouges et Raman des produits d'ozonation pour retirer de cette confrontation le maximum de données surtout en ce qui concerne l'ozonide. Cette étude nous a donné les conclusions suivantes :

a) La spectrographie Raman permet de suivre l'ozonation mais constitue toutefois un moyen moins efficace que la spectrographie infrarouge.

Au fur et à mesure que progresse l'ozonation, de nouvelles raies, appartenant aux produits formés, apparaissent dans le spectre Raman. Mais c'est surtout la diminution progressive de l'intensité de la raie éthylénique, forte, de l'oléfine initiale qui permet de juger de l'avancement de la réaction.

Dans beaucoup de cas, dans le spectre Raman des composés d'ozonation, on observe vers 1700 cm^{-1} une raie mettant en évidence la présence d'un composé carbonylé, plus aisément décelé en infrarouge. Par exemple dans le spectre du stilbène ozoné apparaît la raie carbonyle de l'aldéhyde benzoïque.

Par contre les ozonides sont beaucoup plus difficiles à caractériser au moyen des spectres Raman, car aucune raie vraiment nette, dans les conditions de dilution utilisée, n'apparaît dans la région $1050\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ où en infrarouge se situe une forte bande caractéristique de la liaison ozonique. Nous en avons conclu que cette vibration est inactive en Raman, ce qui permet de confirmer l'attribution de la fréquence 1100 cm^{-1} à la vibration antisymétrique C-O du groupement C-O-C. Toutefois, on peut déceler un ozonide si, dans sa molécule, il possède des fonctions donnant des raies Raman. Ainsi l'ozonide du fumarate d'éthyle peut être caractérisé par la raie carbonyle, 1765 cm^{-1} , de ses groupes esters non conjugués. De même, l'ozonide du stilbène présente une raie benzénique, 1604 cm^{-1} , due aux groupes phényles.

b) La spectrographie Raman nous a permis d'apporter des précisions supplémentaires en ce qui concerne les effets de conjugaison qui influent à la fois sur la position des raies et sur leur intensité.

Le déplacement vers les grandes longueurs d'ondes des fréquences caractéristiques des groupes conjugués s'observe aussi bien en infrarouge qu'en Raman. C'est grâce à cet effet que nous avons pu suivre aisément le passage du fumarate d'éthyle ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$ conjugué : 1725 cm^{-1}) à son ozonide ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$ non conjugué : 1765 cm^{-1}).

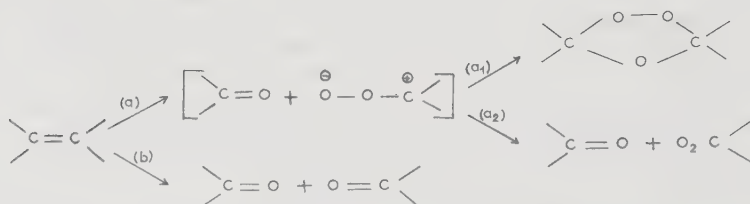
L'exaltation d'intensité s'observe par contre surtout en Raman. Lorsque l'on compare les spectres de deux isomères dont l'un est conjugué (anéthole

par exemple) et l'autre non conjugué (estragole) on constate que la conjugaison exalte tout le spectre Raman mais plus particulièrement les raies dues aux groupes conjugués (raies éthylénique et benzénique) qui sont 10 à 20 fois plus fortes pour l'anéthole que pour l'estragole. Cet effet de la conjugaison s'est montré particulièrement intéressant tout au long de notre travail. C'est grâce à lui que nous avons pu, bien qu'opérant sur des solutions diluées, utiliser la spectrographie Raman à l'étude de l'ozonation d'oléfines conjuguées et mettre en évidence, dans les produits formés, les aldéhydes aromatiques. Inversement, l'effet Raman n'a donné aucun résultat lorsque nous avons envisagé l'ozonation d'oléfines non conjuguées.

Nous avons ensuite tenté dans un second aspect de notre étude, de soumettre la théorie classique proposée par CRIEGEE pour rendre compte de l'ozonation, à l'épreuve des résultats expérimentaux obtenus par la méthode spectrographique et les mesures analytiques.

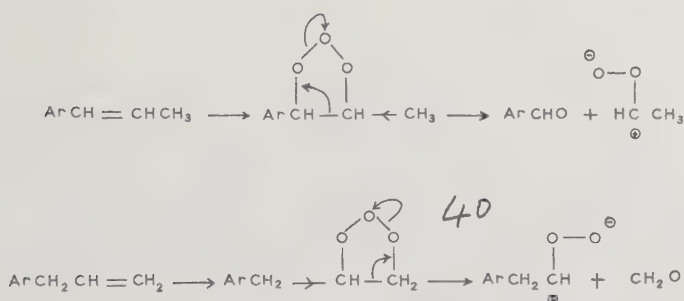
Cette théorie postule la formation d'un ozonide primaire qui se scinde (voie a) en un composé carbonylé et un zwitterion. Ces deux fragments réagissent ensuite, selon les cas, en empruntant les voies (a₁) : formation de l'ozonide, ou (a₂) : formation d'un produit carbonylé et d'un oxyde de carbone polymère.

Or les résultats qualitatifs et quantitatifs que nous avons recueillis dans l'étude de l'ozonation de quelques oléfines : esters oléfiniques, stilbène, styrène, anétholes, O-méthylisoeugénols, estragole et O-méthyleugénol, montrent que la formation d'un composé carbonylé (si l'oléfine est symétrique) ou des deux composés carbonylés de scission (si l'oléfine est dissymétrique) ne peut être expliquée par le mécanisme de CRIEGEE. Nous en arrivons à la conclusion que cette théorie, par ailleurs entièrement valable, est incomplète et qu'il faut lui adjoindre une réaction de scission donnant naissance aux deux composés carbonylés à partir de l'oléfine initiale (voie b). La méthode d'étude que nous avons utilisée ne nous permet pas de déterminer les différentes étapes de la réaction (b) mais il apparaît clairement que les deux mécanismes (a) et (b) sont compétitifs, car selon la structure de l'oléfine de départ, l'ozonation évolue plus favorablement selon l'une des deux voies possibles. Dans le cas des esters oléfiniques (fumarate et cinnamate d'éthyle) qui donnent les ozonides, c'est le mécanisme de CRIEGEE qui est pratiquement seul suivi (voie a₁)



L'ozonation des oléfines tétrasubstituées (tétraphényléthylène) au contraire ne peut emprunter la voie (a₁). L'étude des produits formés montre que la voie a₂ (mécanisme de CRIEGEE) intervient pour 60 % et la voie (b) (mécanisme de scission) pour 40 %.

L'étude d'oléfines dissymétriques conjuguées : $\text{ArCH}=\text{CHCH}_3$ et non conjuguées : $\text{ArCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ nous a tout d'abord donné des renseignements sur un point particulier encore fort mal connu du mécanisme de CRIEGEE. Nous avons pu en effet préciser le sens de rupture de l'ozonide primaire formé par attaque de l'ozone sur l'oléfine. La scission de l'ozonide primaire dérivé des carbures conjugués est provoquée par le groupe méthyle donneur d'électrons et engendre l'aldéhyde aromatique. Inversement à partir des oléfines non conjuguées c'est le formol qui prend naissance car l'effet provoquant le clivage revient ici au groupe benzyle.



Nous avons ensuite rendu compte des résultats enregistrés par une compétition des mécanismes (a) et (b). Pour donner un exemple, l'ozonation de l'anéthole trans (oléfine conjuguée) suit la voie (a) à raison de 50 % pour (a₁) et 34 % pour (a₂) et la voie (b) à 16 %. Pour son isomère non conjugué, l'estragole, les pourcentages sont les suivants : (a₁) : 73 %, (a₂) : 13 % et b : 14 %.

Nous avons pu avancer d'autres preuves de l'influence de la structure sur l'évolution de l'ozonation. Le mécanisme (b) de scission devient de plus en plus important en passant du styrène à l'anéthole puis à l'O-méthylisoeugénol par suite de l'influence des groupes méthoxyles substituant le noyau aromatique. On observe aussi que pour les oléfines cis, le mécanisme (a₁) est plus favorisé que pour leurs isomères trans.

Toutefois, d'autres facteurs interviennent aussi pour orienter la réaction d'ozonation, par exemple une élévation de température de 0 à 20°C augmente la proportion des composés carbonylés de scission (voie b).

Nous avons enfin cherché à démontrer d'une manière péremptoire la réalité du mécanisme (b) en ozonant des oléfines cycliques. En effet, selon la voie (b) un cyclène doit donner un composé dicarbonylé dont la formation est inexplicable par la théorie de CRIEGEE. L'étude des phényl-2 méthyl-3 indène, méthyl-2 phényl-3 indène et phényl-1 cyclopentène ne nous a pas apporté la preuve recherchée car l'action de l'ozone sur ces carbures donne presque exclusivement l'ozonide, c'est-à-dire que le mécanisme (a₁) est suivi pratiquement à 100 %.

Mais le résultat de l'ozonation de l'indène s'est montré conforme à nos prévisions puisque le spectre infrarouge de la solution d'indène ozoné révèle les deux bandes carbonyles 1730 et 1703 cm⁻¹ du composé de scission : l'aldéhyde homophthalique.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) C. HARRIES - Ber., 1903, 36, 1933.
- (2) H. STAUDINGER - Ber., 1925, 58, 1088.
- (3) E. BRINER et P. SCHNORF - Helv. chim. Acta, 1929, 12, 154.
- (4) A. RIECHE - Angew. Chem., 1932, 45, 441 ; A. RIECHE et R. MEISTER-Ber., 1932, 65, 1274 ; A. RIECHE, R. MEISTER et H. SAUTHOFF - Ann. Chem., 1942, 553, 187.
- (5) R. CRIEGEE - Ann. Chem., 1948, 560, 131.
- (6) L. LONG - Chem. Rev., 1940, 27, 437.
- (7) P.S. BAILEY - Chem. Rev., 1958, 58, 925.
- (8) R. CRIEGEE - Record of Chemical Progress, 1957, 18, n° 2, 111.
- (9) E. BRINER - Bull. Soc. chim., 1948, 15, 1.
- (10) E. BRINER - Bull. Soc. chim., 1958, 69.
- (11) R. CRIEGEE et G. LOHAUS - Chem. Ber., 1953, 86, 1.
- (12) G. LOHAUS - Ann. Chem., 1953, 583, 6.
- (13) R. CRIEGEE et G. WENNER - Ann. Chem., 1949, 564, 9.
- (14) J.E. LEFLER - Chem. Rev., 1949, 45, 399.
- (15) R. CRIEGEE, G. BLUST et H. ZINKE - Chem. Ber., 1954, 87, 766.
- (16) G. LOHAUS - Chem. Ber., 1954, 87, 1708.
- (17) G. LOHAUS - Dissertation Karlsruhe, 1952.
- (18) S.M. GOODWIN, N.M. JOHNSON et B. WITHOP - J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 4273.
- (19) R. CRIEGEE, A. KERCKOW et H. ZINKE - Chem. Ber., 1955, 88, 1878.
- (20) E. BRINER et D. FRANCK - Helv. chim. Acta, 1938, 21, 1297.
- (21) E. BRINER et E. DALLWIGK - Helv. chim. Acta, 1957, 40, 2466.
- (22) G. SCHRODER - Chem. Ber., 1962, 95, 733.
- (23) J.P. WIBAUT, E.L.J. SIXMA, L.W.F. KAMPSCHMIDT et H. BOER - Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1950, 69, 1355 ; J.P. WIBAUT et E.L.J. SIXMA - Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1952, 71, 761.
- (24) J. MEINWALD - Chem. Ber., 1955, 88, 1889.

- (25) R. CRIEGEE et G. SCHRODER - Chem. Ber., 1960, 93, 689.
- (26) G. KOMPPA et R.H. ROSCHIER - Ann. Chem., 1929, 470, 129 ; P. NAFFA et G. OURISSON - Bull. Soc. chim., 1954, 1115.
- (27) P.D. BARTLETT et M. STILES - J. amer. chem. Soc., 1955, 77, 2806.
- (28) R.C. FUSON, M.D. ARMSTRONG, W.E. WALLACE et J.W. KNEISLEY - J. amer. chem. Soc., 1944, 66, 1274.
- (29) P.S. BAILEY et S.S. BATH - J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 3120.
- (30) P.S. BAILEY, S.B. MAINTHIA, H.O. COLOMB et J.B. ASHTON - Abstr. of Papers (132 nd Meeting of A C S) New-York 1957, p 52 P.
- (31) E. BRINER, A. DEMOLIS et H. PAILLARD - Helv. chim. Acta, 1931, 14, 794 et 1932, 15, 201.
- (32) E. DALLWIGK, B. SUSZ et E. BRINER - Helv. chim. Acta, 1952, 35, 353.
- (33) B. SUSZ, E. DALLWIGK et E. BRINER - Helv. chim. Acta, 1952, 35, 345.
- (34) E. BRINER et E. DALLWIGK - Helv. chim. Acta, 1956, 39, 1446 et C.R. Acad. Sci., 1956, 243, 630 ; E. DALLWIGK et E. BRINER Helv. chim. Acta, 1956, 39, 1826.
- (35) E. DALLWIGK et E. BRINER - Helv. chim. Acta, 1958, 41, 1030.
- (36) E. BRINER et E. DALLWIGK - C.R. Acad. Sci., 1957, 244, 1695.
- (37) E. BRINER et S. FLISZAR - Helv. chim. Acta, 1960, 43, 1113.
- (38) E. BRINER, E. DALLWIGK et M. RICCA - Helv. chim. Acta, 1958, 41, 1390.
- (39) E. BRINER et S. FLISZAR - Helv. chim. Acta, 1960, 43, 1612.
- (40) E. BRINER et M. RICCA - Helv. chim. Acta, 1958, 41, 2178.
- (41) E. BRINER et S. FLISZAR - Helv. chim. Acta, 1959, 42, 2063.
- (42) S. FLISZAR et E. BRINER - Helv. chim. Acta, 1961, 44, 528.
- (43) S. FLISZAR - Helv. chim. Acta, 1961, 44, 536.
- (44) E. BRINER, S. FLISZAR et M. RICCA - Helv. chim. Acta, 1959, 42, 749.
- (45) E. BRINER, P. de CHASTENAY, I. SPER et H. PAILLARD - Helv. chim. Acta, 1954, 37, 1346 ; C.R. Acad. Sci., 1954, 238, 2251.
- (46) E. BRINER, M. MOTTIER et H. PAILLARD - Helv. chim. Acta, 1930, 13, 1030.
- (47) E. BRINER, K. RYFFEL et S. de NEMITZ - Helv. chim. Acta, 1938, 21, 357.
- (48) E. BRINER et E. DALLWIGK - Helv. chim. Acta, 1957, 40, 1978.
- (49) E. BRINER - C.R. Acad. Sci., 1958, 246, 1480.
- (50) E. BRINER et L. AGUADISCH - Helv. chim. Acta, 1949, 32, 1505.
- (51) M. BERENSTEIN, A. GEORG et E. BRINER - Helv. chim. Acta, 1946, 29, 258.

- (52) R. CRIEGEE, W. SCHNORRENBURG et J. BECKE - Ann. Chem., 1949, 567, 7.
- (53) G. LOHAUS - Ann. Chem., 1953, 583, 4 et 5.
- (54) O. BLANK et H. FINKENBEINER - Ber., 1898, 31, 2979.
- (55) J. BRANDMULLER et H. MOSER - Einführung in der Ramanspektroskopie, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1962, p.214.
- (56) E. DALLWIGK et E. BRINER - Helv. chim. Acta, 1957, 37, 620.
- (57) C.R. NOLLER, J.F. CARSON, H. MARTIN et K.S. HAWKINS - J. amer. chem. Soc., 1936, 58, 24 ; E. BRINER et D. FRANCK - Helv. chim. Acta, 1938, 21, 1297.
- (58) E. BRINER, C. CHRISTOL, H. CHRISTOL et S. FLISZAR - Helv. chim. Acta, 1961, 44, 1088 ; 1962, 45, 87 et C.R. Acad. Sci., 1961, 252, 2166.
- (59) E. BRINER, E. PERROTTET, H. PAILLARD et B. SUSZ - Helv. chim. Acta, 1936, 19, 1163.
- (60) E. BRINER, D. FRANCK et E. PERROTTET - Helv. chim. Acta, 1939, 22, 224.
- (61) E. BRINER, A. GELBERT et E. PERROTTET - Helv. chim. Acta, 1939, 22, 1491.
- (62) E. BRINER et A. LARDON - Helv. chim. Acta, 1936, 19, 1062.
- (63) E. BRINER et E. BIEDERMANN - Helv. chim. Acta, 1932, 15, 1227.
- (64) Y.K. WEI et R.J. CVETANOVIC - Canad. J. Chem., 1963, 41, 913.
- (65) E. BRINER, C. CHRISTOL, H. CHRISTOL, S. FLISZAR et G. ROSSETTI - Helv. chim. Acta, 1963, 46, 2249.
- (66) E. BRINER, C. CHRISTOL, H. CHRISTOL, G. ROSSETTI et S. FLISZAR - C.R. Acad. Sci., 1963, 256, 3930.
- (67) E. BRINER, C. CHRISTOL, H. CHRISTOL et S. FLISZAR - C.R. Acad. Sci., 1962, 255, 1170.
- (68) E. BRINER, E. PERROTTET, H. PAILLARD et B. SUSZ - Helv. chim. Acta, 1936, 19, 558.
- (69) E. BRINER, B. SUSZ et E. DALLWIGK - Helv. chim. Acta, 1952, 35, 340.
- (70) E. BRINER et S. FLISZAR - Helv. chim. Acta, 1959, 42, 1310.
- (71) E. BRINER et S. de NEMITZ - Helv. chim. Acta, 1938, 21, 748.
- (72) M. HARRAND et H. MARTIN - Bull. Soc. chim., 1956, 1383.
- (73) R. HUISGEN - Angew. Chem. internat. Edit., 1963, 2, 565.
- (74) P.S. BAILEY, S.B. MAINTHIA et C.J. ABSHIRE - J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 6136.
- (75) R. CRIEGEE, G. BLUST et G. LOHAUS - Ann. Chem., 1953, 583, 2.
- (76) P.S. BAILEY - Chem. Ber., 1954, 87, 993.
- (77) J.L. WARNELL et R.L. SHRINER - J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 3165.

- (78) H. ADKINS et J.W. DAVIES - J. amer. chem. Soc., 1947, 71, 2955.
- (79) N. CAMPBELL et E. CIGANEK - J. chem. Soc., 1956, 3835.
- (80) H. CHRISTOL, C. MARTIN et M. MOUSSERON - Bull. Soc. chim., 1960, 1696.
- (81) E. BAUER - Ann. Chim., 1914, [9], 1, 367.
- (82) W. BAKER, F. GLOCKLING et J.F.W. Mc OMIE - J. chem. Soc., 1951, 3357.
- (83) J.S. BRIMACOMBE, A.B. FOSTER, M. STACEY et D.H. WHIFFEN - Tetrahedron, 1958, 4, 351.
- (84) S. WINSTEIN et R.M. ROBERTS - J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 2297.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	11
CHAPITRE I - METHODES D'ETUDE DE L'OZONATION, RESULTATS ANTERIEURS	13
A - Etude chimique de l'ozonation. Mécanisme d'ozonolyse	13
B - Etude physicochimique de l'ozonation	23
CHAPITRE II - METHODES EXPERIMENTALES	27
A - Réalisation des ozonations	27
B - Mesures d'absorption infrarouge	29
C - Dosages chimiques	30
D - Détermination des spectres Raman	31
CHAPITRE III - OZONATION D'OLEFINES CONDUISANT SURTOUT A L'OZONIDE : FUMARATE ET CINNAMATE D'ETHYLE	35
CHAPITRE IV - OZONATION D'UNE OLEFINE SYMETRIQUE : LE STILBENE TRANS	45
CHAPITRE V - OZONATION D'OLEFINES DISSYMETRIQUES	53
A - Ozonation du styrène	53
B - Ozonation des anétholes et des O-méthylisoeugénols cis et trans	57
C - Ozonation de l'estragole et de l'O-méthyleugénol	65
CHAPITRE VI - CONFRONTATION DES RESULTATS AVEC LE ME- CANISME PROPOSE POUR L'OZONOLYSE	75
A - Insuffisance du mécanisme de CRIEGEE	75
B - Proposition d'un mécanisme rendant compte des résultats d'ozonation	80
CHAPITRE VII - OZONATION D'OLEFINES CYCLIQUES	85
A - Ozonation d'indènes 2,3-disubstitués	85
B - Ozonation du phényl-1 cyclopentène	88
C - Ozonation de l'indène	90
CONCLUSION	97
BIBLIOGRAPHIE	101

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

ETUDE SPECTROGRAPHIQUE RAMAN ET INFRAROUGE DE
COMPOSES ORGANOPHOSPHORES DICHLORES

Vu et approuvé,
Montpellier, le
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
B. CHARLES

Vu et permis d'imprimer,
Montpellier, le
Le Recteur de l'Académie de Montpellier

IMP. LOUIS-JEAN — GAP

Dépôt légal n° 75 — 1964

